



TITLE:

制御された細孔を持つ高機能性多孔質炭素の製造と応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中川, 浩行

CITATION:

中川, 浩行. 制御された細孔を持つ高機能性多孔質炭素の製造と応用に関する研究. 京都大学, 1999, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1999-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3149696>

RIGHT:

新 制
工
1151

制御された細孔を持つ高機能性多孔質炭素の
製造と応用に関する研究

1999 年

中 川 浩 行

制御された細孔を持つ高機能性多孔質炭素の
製造と応用に関する研究

1999 年

中 川 浩 行

目 次

緒 論	1
1 多孔質炭素の細孔径制御法に関する既往の研究	2
2 活性炭素繊維の製造と応用に関する既往の研究	5
3 本論文の目的と内容	9
引用文献	11
第I編 多孔質炭素の細孔径制御法の開発	15
第1章 合成高分子樹脂の熱分解による多孔質炭素の細孔径制御	
1.1 緒 言	17
1.2 実 験	
1.2.1 樹脂の合成	18
1.2.2 炭 化	21
1.2.3 熱間成型	23
1.2.4 細孔容積分布	24
1.3 結果と考察	
1.3.1 各種フェノールから合成した樹脂の炭化物の細孔構造	25
1.3.2 異種フェノールの混合樹脂の炭化物の細孔構造	28
1.3.3 架橋度が樹脂の炭化物の細孔構造に与える影響	31
1.3.4 樹脂の熱間成型が炭化物の細孔構造に与える影響	34
1.4 結 言	35
引用文献	37
第2章 廃イオン交換樹脂からの分子ふるい炭素の製造	
2.1 緒 言	39
2.2 実 験	
2.2.1 樹脂	40
2.2.2 炭化および細孔容積分布の測定	43
2.3 結果と考察	
2.3.1 廃イオン交換樹脂の性状	44
2.3.2 炭化後の試料の形状	45
2.3.3 炭化に伴う重量の変化	45
2.3.4 炭化に伴うガス成分の生成速度	47
2.3.5 炭化に伴う細孔構造の変化	51
2.3.6 廃イオン交換樹脂のメタンと二酸化炭素の吸着特性	55
2.4 結 言	57
引用文献	58

第3章	ピラー効果を利用した多孔質炭素内の細孔形成の制御	59
3.1	緒言	59
3.2	実験	
3.2.1	イオン交換樹脂の調製	59
3.2.2	炭化	61
3.2.3	炭化樹脂のキャラクタリゼーション	62
3.3	結果と考察	
3.3.1	交換カチオン種が炭化後の樹脂の細孔分布に及ぼす影響	63
3.3.2	カチオンの交換量と炭化温度が炭化物の 累積細孔容積分布に与える影響	64
3.3.3	交換カチオン種が樹脂の炭化挙動に与える影響	65
3.3.4	炭化物中の金属の形態	74
3.3.5	細孔形成におけるカチオンの役割	76
3.4	結言	78
	引用文献	79
第II編	活性炭素繊維の高密度化法の開発と電極材への応用	81
第4章	ピッチ系炭素繊維の不融化反応の解析	
4.1	緒言	83
4.2	実験	
4.2.1	試料	84
4.2.2	不融化実験	84
4.2.3	Square-Input Response 法による不融化反応の解析	86
4.2.4	FT-ir 分析	88
4.2.5	細孔容積分布の測定	89
4.2.6	炭化後の繊維の引張強度と引張弾性率の測定	89
4.3	結果と考察	
4.3.1	不融化時における重量変化とガスの生成	90
4.3.2	化学吸着酸素量の変化	94
4.3.3	酸素の化学吸着とガスの生成との関係	95
4.3.4	FT-ir 分析による不融化に伴う官能基の変化	95
4.3.5	不融化に伴う細孔構造の変化	98
4.3.6	炭化後の繊維の強度と弾性率	98
4.3.6	Square-Input Response 法による不融化反応の解析	102
4.3.7	不融化反応機構の推定	105
4.4	結言	107
	引用文献	108

第5章 熱間成型を用いた高密度活性炭素繊維の製造	
5.1 緒 言	109
5.2 実 験	
5.2.1 高密度活性炭素繊維の製造プロセス	110
5.2.2 繊 維	110
5.2.3 熱間成型	113
5.2.4 不融化、炭化、賦活	115
5.2.5 HD-ACF のキャラクタリゼーション	115
5.3 結果と考察	
5.3.1 熱間成型による高密度繊維の製造	116
5.3.2 熱間成型条件が繊維の充填密度に与える影響	118
5.3.3 繊維の高密度化における熱間成型の役割	121
5.3.4 高密度繊維の炭化および賦活挙動	123
5.3.5 HD-ACF のマクロ孔と細孔の分布	126
5.4 結 言	130
引用文献	131
第6章 HD-ACF の電気二重層キャパシタ電極への応用	
6.1 緒 言	133
6.2 実 験	
6.2.1 電極の作成	134
6.2.2 充放電実験	136
6.3 結果と考察	
6.3.1 EDLC セル基準での放電速度と放電量	138
6.3.2 電極質量基準の放電容量	141
6.3.3 HD-ACF 電極の厚さが放電速度と放電量に及ぼす影響	142
6.3.4 HD-ACF の賦活率が放電速度と放電量に及ぼす影響	144
6.3.5 電解液の濃度が放電速度と放電量に及ぼす影響	144
5.4 結 言	148
引用文献	149
総括	151
謝辞	154
本論文に関する著者の発表論文	155

緒 論

活性炭に代表される多孔質炭素は、内部にナノオーダーの無数の細孔を有しており、非常に広い内部表面積を持っている。そのため、人類は古くから吸着剤として利用しており、その歴史は紀元前十数世紀にもさかのぼる。当時は、当然ながら吸着という概念はなく、経験的に吸着効果を利用していた。活性炭（木炭）の吸着現象が科学的に認識されたのは、18 世紀にガス吸着実験が報告されてからである。

活性炭を世に広く知らしめたのは、第一次世界大戦時であり、ドイツ軍のとった毒ガス作戦に対し、連合国軍が活性炭を用いたガスマスクで防御することに成功したためである。この戦争以前にも粉末活性炭を製造する技術はあったが、ガスマスクには粒状活性炭でなければならず、当時の効率的な生産方法の発展は、化学工業史上の輝かしい逸話となっている。その後、活性炭の利用法の研究が刺激され、今では産業、民生分野にかかわらず、広く利用されるようになり、人々の生活に必要不可欠なものになっている。

炭素を吸着剤として見た場合、表面積が広いだけでなく強度が高い上に耐熱性、耐腐食性も有し、非常に多くの利点を持っているため、理想的な材料であるといえるが、黒鉛のような明確な結晶構造を取らないために構造解析が難しく、細孔の形成過程はほとんど把握されていない。そのため、吸着特性において非常に重要である細孔径を制御する方法は、精力的に研究されているのにもかかわらず、確立されていないのが現状である。しかしながら、応用面を見ると、種々の工業ガスの精製や水処理には不可欠であり、さらに近年では表面改質や他の元素と複合化させることによる新たな吸着能の付与や電極材、水素吸着剤などの新たな用途も提案されており、ますます重要な材料となってきている。

炭素は非常に古くから使用されている材料であるが、未知な部分が多く、これからまだまだ応用分野が広がっていくであろう。

1. 多孔質炭素の細孔径制御法に関する既往の研究

分子ふるい炭素 (Molecular Sieving Carbon : MSC) は数オングストロームの均一な細孔を持つ特殊な活性炭で、分子を大きさによってふるい分ける能力を持つ多孔質炭素である。MSC は無機吸着剤であるゼオライト (Molecular Sieving Zeolite : MSZ) などと比較して、耐熱性、耐腐食性、疎水性など優れた点を持ち合わせており¹⁾、主にガス分離用吸着剤として利用されている^{2) 3)}。特に PSA (Pressure Swing Adsorption) による空気からの窒素製造では、従来の深冷分離法よりもエネルギーコストが低いために年々使用量が増加している。また、形状選択性触媒や触媒担体としての利用も検討されている^{4) ~ 7)}。

1948 年に Emmett⁸⁾ が Polyvinylidene Chloride (PVDC) と Polyvinyl Chloride (PVC) の共重合ポリマーである Saran の炭化物に分子ふるい作用があると報告したのが MSC の製造の始まりと言われている。その後、PVC^{9) 10)} や PVDC^{11) 12)} などの合成樹脂ややし殻⁹⁾、石炭^{13) ~ 15)} などの天然資源を原料として様々な製造法が報告されたが、北川は、それらを 5 つの方法 (熱分解法、熱収縮法、賦活法、被覆法、熱分解炭素付着法) に分類した¹⁶⁾。熱分解法は、原料を不活性ガス雰囲気中で熱分解、炭化する方法で、先の Saran や PVDC、PVC 等の合成高分子が原料に用いられていることが多いが、一部の石炭の炭化物もある程度の分子ふるい作用を示すことが報告されている¹⁷⁾。熱収縮法は一種の熱分解法である。炭化物をさらに高温で処理することによって、細孔が収縮することを利用する方法である。T.G. Lamond らは PVDC を 1400℃ で熱処理することによりイソブタンとネオペンタンに対して分子ふるい作用を示す多孔質炭素を製造している⁵⁾。賦活法は活性炭の製造法と同様に炭化物をガスまたは薬品¹⁸⁾ で賦活する方法である。この方法では、賦活度が大きくても小さくても分子ふるい作用を示さなくなるので、賦活度の厳密な制御が必要である。被覆法は原料に樹脂、タール、ピッチなどの有機物を加えてから不活性ガ

ス中で熱処理し、有機物の熱分解で生成する炭素で原料の表面を被覆して細孔径を小さくする方法である^{19)~26)}。熱分解炭素付着法は炭化物あるいは活性炭を加熱しつつ、メタンやベンゼン、イソブチレンなどの炭化水素を含むガスを流通させて、炭化水素の熱分解によって生成する炭素を細孔壁に付着させることにより細孔径を小さくする方法である^{27)~33)}。

このように非常に多くの製造法が報告されているが、工業的に生産されている MSC については、ドイツの Bergbau Forschung(BF)社以外はその製造法を明らかにしていない。Fig. 0.1 に BF 社の MSC の製造法²⁶⁾を示す。原料は石炭(瀝青炭)で、粉碎してほぼ 40 μ m 以下にした後に流動層を用いて燃えない程度の温度で酸化する。これはオキシコール(Oxicoal)と呼ばれる。それをバインダーで 2~3mm の粒径に成型し、炭化することによって、比較的細孔の均一な多孔質炭素(Uniform Initial Material)を得る。この多孔質炭素は 2 種類の方法で細孔径を変化させている。1つの方法は水蒸気による賦活で、もう 1つの方法は炭化水素の分解による炭素の付着である。前者ではコークス炉ガスから水素を分離するための CMS H₂ を製造し、後者では空気分離用の CMS N₂ や CMS O₂ を製造している。なお、前者の方法ですらに賦活すると活性炭が製造できる。

Fig. 0.2 に、Uniform Initial Material と CMS H₂、CMS N₂ の細孔分布の模式図を示す³³⁾。この図を見ると、Uniform Initial Material に対して、CMS H₂ は細孔径、細孔容積ともに大きくなり、CMS N₂ はともに小さくなっていることがわかる。CMS N₂ は拡散速度の差によって酸素と窒素を分離するのに対し、CMS H₂ は吸着平衡量の差によって水素と他のガスを分離するためにこのような細孔構造の違いがある。

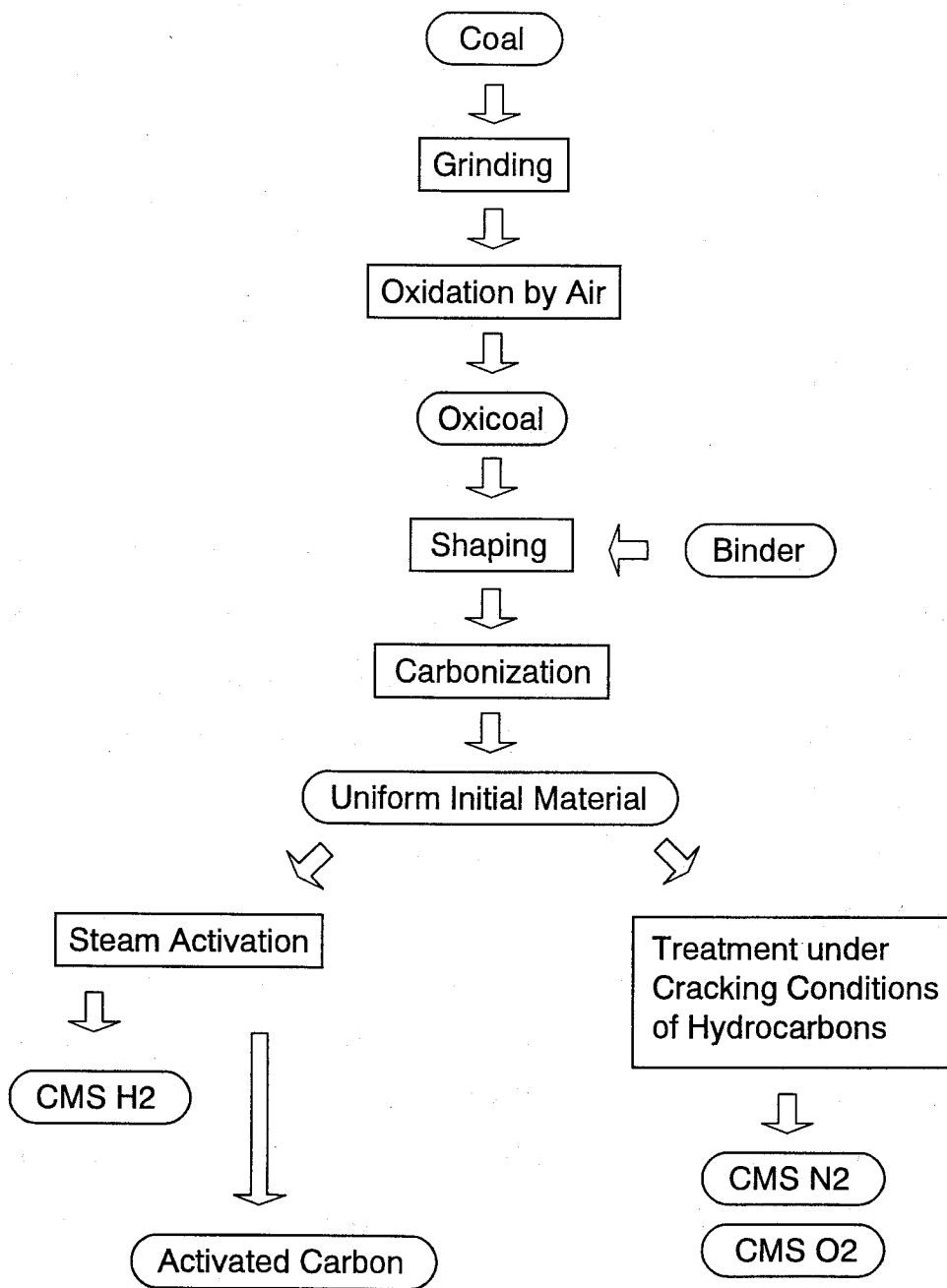


Fig. 0.1 BF社のMSC製造工程¹⁹⁾

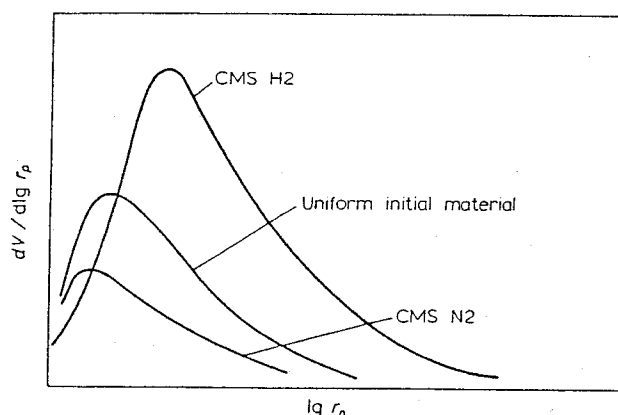


Fig. 0.2 Uniform Initial Material と CMS H2、CMS N2 の細孔分布の模式図

MSC の製造法の一例を紹介したが、この方法であっても製造法が確立されているとは言い難い。例えば、原料である石炭は原産地や石炭化度によって性質が全く異なる上に、その炭化特性は貯蔵法や乾燥条件にも影響される。さらに水蒸気による賦活や炭化水素の分解による炭素の付着も経験を要する工程である。つまり、この製造法に従っても全く同じ性質の MSC を製造できるとは限らない。真の意味で多孔質炭素の細孔径の制御法を確立するには、ゼオライトを合成するように” MSC を合成する” 方法の開発が必要である。

2. 活性炭素繊維の製造と応用に関する既往の研究

活性炭素繊維 (Activated Carbon Fiber: ACF) は、直径 10~20 μ m 程度の繊維状の活性炭であり、通常の活性炭 (粉末活性炭、粒状活性炭) と比較して比表面積が広い上に、吸脱着速度が著しく大きく、高性能な活性炭といえる。細孔構造に関しては、ミクロ孔のみからなり、細孔分布も通常の活性炭よりもシャープで、分子

ふるい能を有することも報告されている³⁴⁾³⁵⁾。

ACF は、通常繊維状の高分子化合物（前駆体繊維）を炭化、賦活することによって製造されている。前駆体繊維としては、ピッチ繊維³⁶⁾³⁷⁾、レーヨン繊維³⁸⁾³⁹⁾、アクリル繊維（PAN）⁴⁰⁾、フェノール樹脂繊維^{41)~43)}などが挙げられ、様々な前駆体から製造されている。それらの中でも、ピッチを原料とするピッチ系 ACF は、原料であるピッチが安価である上に炭素化収率も他の前駆体繊維と比較して高いため、安価な ACF として期待されている。

Fig. 0.3 にピッチ系 ACF の製造工程を示す⁴⁴⁾。原料であるピッチは精製・蒸留などを経て紡糸用ピッチに改質されてから熔融紡糸によって繊維状のピッチ繊維にする。ピッチ繊維は、不融化工程を経て不融化繊維にしてから炭化・賦活されて ACF が製造されている。ピッチ繊維は、そのままでは炭化工程で熔融してしまうので、不融化工程によって溶けない繊維としている。不融化法としては、NO₂ やハロゲンを用いる方法などが提案されているが、工業的には空気による低温酸化法が採用されている。ピッチ系 ACF はこの様に様々な工程を経て製造されているが、これらの工程のうちで、不融化工程は酸化性雰囲気下で繊維が燃えない温度で酸化させる必要があるので、反応速度が遅く、効率があまり良くない。これが当初期待されていたほどにピッチ系 ACF が安価に製造できない原因の一つであると言える⁴⁵⁾。

ACF は先に述べたように、吸脱着速度が大きく、再生が容易であるため、溶剤回収装置⁴⁶⁾や浄水器などに用いられてきたが、充填密度が非常に小さいという欠点を持っている。通常の粒状活性炭の充填密度が 0.5g/cc であるのに対し、ACF の充填密度は 0.1g/cc 以下であるので、質量あたりの吸着能は非常によいが、体積あたりになると低充填密度のために通常の活性炭に対してあまり優位性はない。そのため、バインダーを用いての成型加工が試みられているが、充填密度を上げるためにバインダーの量を多くすると、細孔を閉塞させてしまう。よって、バインダーを用いずに効率的に ACF の充填密度を上げる方法の開発が望まれている。

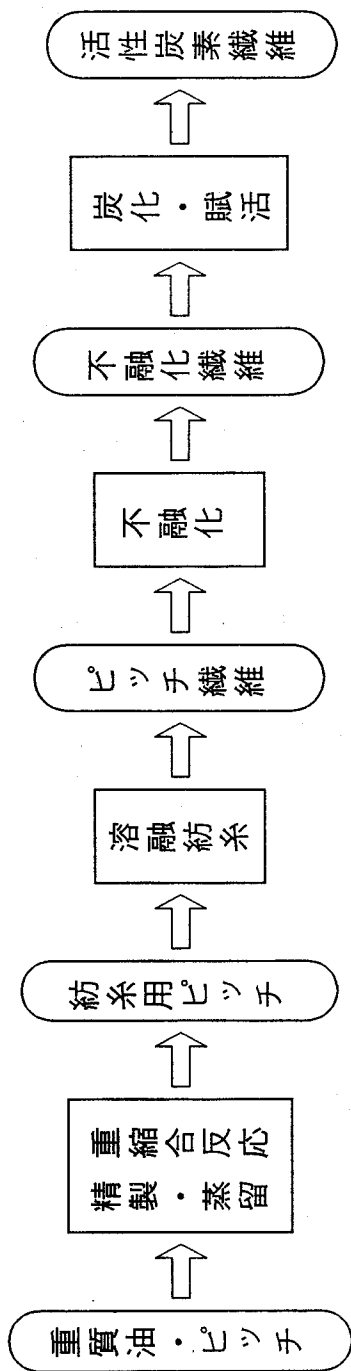


Fig. 0.3 ピッチ系活性炭素繊維の製造工程³⁷⁾

近年、新たな多孔質炭素の用途として、電気二重層キャパシタの電極材としての利用が注目されている。電気二重層キャパシタは、活性炭電極の表面と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積するコンデンサーで、1957年に General Electric 社によって開発された⁴⁷⁾。活性炭の比表面積が非常に大きいため、電気二重層キャパシタはアルミ電解コンデンサに対して10倍以上のエネルギーを蓄積できる。エネルギー密度は二次電池よりも小さいが、急速充放電が可能で、充放電サイクル寿命がないために、電子機器のバックアップ電源として広く利用されている。特に近年は、電子機器の小型化の急速な進展やハイブリッドカーへの展開などから更なる容量の向上が望まれている。電気二重層キャパシタの電極としては、ACFが質量あたりの静電容量が大きく、精力的に研究されている^{48) 49)}が、先に述べたように、充填密度が低いために体積あたりの性能が低下してしまう。粉末を用いて充填密度を上げた場合でもまだ充填密度は低いと言われている上に、粒子間の電気的な接触抵抗が大きいために、電極につねに大きな負荷をかける必要があり、電極の大型化が困難である。よって電気二重層キャパシタの電極としては、電極質量あたりの性能を低下させずに、充填密度と電気伝導度を高く保つ必要がある。

3. 本論文の目的と内容

本論文は、制御された細孔を持つ高機能な多孔質炭素の製造法を開発することを目的としている。第Ⅰ編（第1章～第3章）では、構造の推定が容易な合成樹脂を原料を炭化することで多孔質炭素を調製し、炭化にともなう細孔の形成過程を考察すると共に炭化物の細孔径制御の可能性を検討した。第Ⅱ編（第4章～第6章）では、細孔が比較的均一で高性能な活性炭素繊維に着目し、その製造および応用に関する検討を行った。具体的には製造上の問題点の一つである不融化反応を解析するとともに充填密度の高い活性炭素繊維の製造法を開発し、それを電気二重層キャパシタの電極に応用した。

第1章では、フェノールやナフタレンジオールなどの種々のフェノール類からホルムアルデヒドを架橋剤として合成した樹脂を炭化し、原料のフェノール類や炭化温度が炭化樹脂の細孔構造に及ぼす影響を検討した。また、原料樹脂の架橋度がその炭化樹脂の細孔構造に与える影響も検討した。

第2章では、使用済みの廃イオン交換樹脂を炭化し、細孔が均一な分子ふるい炭素の製造を試みた。また、廃イオン交換樹脂の炭化物が未使用のイオン交換樹脂の炭化物と全く異なる細孔構造を持つ原因を炭化時の樹脂の重量変化やガスの生成速度の分析を通して検討した。

第3章では、 Zn^{2+} や Ni^{2+} などの種々のカチオンで交換した陽イオン交換樹脂を炭化し、交換するカチオン種や炭化温度が炭化樹脂の細孔構造に与える影響を検討した。さらに熱重量変化や生成ガスの分析、X線回折による結晶構造の分析などからカチオンが樹脂の炭化に伴う細孔の形成に対してどのような役割を持つかを明らかにし、細孔径の制御法としての可能性を検討した。

第4章では、活性炭素繊維の製造工程の一つである不融化反応について、生成するガスと重量変化の連続分析により、不融化反応中での繊維内へ化学吸着した酸素

量の変化を定量的に明らかにした。さらに FT-ir 分析や $^{18}\text{O}_2$ を用いた Square-Input Response 法により、不融化の反応機構を推定した。また不融化条件が炭化後の繊維の引張強度と引張弾性率に及ぼす影響も検討した。

第5章では、高密度な活性炭素繊維を製造するために、機械的な荷重を負荷しながら炭化する熱間成型法を用いて不融化繊維から高密度な繊維を調製し、その後炭化・賦活した。この様にして製造した高密度な活性炭素繊維の細孔構造を高密度化をしていない活性炭素繊維の細孔構造と比較した。

第6章では、第五章で製造した高密度な活性炭素繊維を電気二重層キャパシタの電極に使用し、その放電速度や放電容量を測定することによって電気二重層キャパシタの電極としての適用性を検討した。

【引用文献】

- 1) L.G. Christner and P.L. Walker Jr., *Carbon*, **31**,1149(1993)
- 2) E. Richter, Erdor and Khole, Erdgas, *Petrochemi*, **40**, 432(1987)
- 3) R.V. Carrubba, J.E. Urbanic, N.J. Wanger and R.M. Zanitsch, *AIChE Symposium Series*,, **80**, 76(1984)
- 4) J.L. Scmitt Jr. and P.L. Walker Jr., *Carbon*, **9**, 791(1971)
- 5) J.L. Scmitt Jr. and P.L. Walker Jr., *Carbon*, **10**, 87(1972)
- 6) P.L. Walker Jr. , A. Oya and O.P. Mahajan, *Carbon*, **18**, 377(1980)
- 7) K. Miura, J. Hayashi, T. Kawaguchi and K. Hashimoto, *Carbon*, **31**, 667(1993)
- 8) P.H.Emmette, *Chem. Rev.*, **43**, 69(1948)
- 9) J.J. Kipling and R.B. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 557(1960)
- 10) J.J. Kipling and R.B. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 562(1960)
- 11) J.R. Dacey and D.G. Thomas, *Trans. Faradyt Soc.*, **50**, 740(1954)
- 12) T.G. Lamond, J.E. Metcalfe, III, and P.L. Walker Jr., *Carbon*, **3**, 59(1965)
- 13) J.E. Metcalfe, III, M. Kawahata and P.L. Walker Jr., *Fuel*, **42**,233(1963)
- 14) R.L. Patel, S.P. Nandi and P.L. Walker Jr., *Fuel*, **51**,47(1972)
- 15) Toda, N. Yuki and S. Toyoda, *Carbon*, **10**, 13(1972)
- 16) 北川 浩, 真空, **35**, 963(1992)
- 17) R.L. Bond and F.A.P. Maggs, *Fuel*, **28**, 172(1949)
- 18) A.M. EL-Wakil, A.M. Youssef and K.A. Tollan, *Sep. Sci. and Tech.*, **26**, 445(1991)
- 19) J.L. Schmitt Jr. and P.L. Walker Jr., *Carbon*, **9**, 791(1971)

- 20) Y. Eguchi, K. Itoga, T. Sawada and H. Nishino, Jpn Patent, Sho 49-37036(1974)
- 21) T. Ohsaki and S. Abe, US Patent 4,458,022(1984)
- 22) T. Ozaki and T. Kawabe, Jpn. Patent Sho 61-17487(1986)
- 23) R.J. Grant, U.S. Patent 3,884,830(1975)
- 24) C. Marumo, E. Hayata and N. Shiomi, U.S. Patent 4,933,314(1990)
- 25) S.P. Nandi and P.L. Walker Jr., *Fuel*, **54**, 169(1975)
- 26) K. Chihara and M. Suzuki, *Carbon*, **17**, 339(1979)
- 27) H. Munzner, H. Heimbach, W. Korbacher, W. Peters, H. Juntgen, K. Noblauch and D. Zundorf, US Patent 3,801,513(1974)
- 28) S.V. Moore and D.L. Trimm, *Carbon*, **15**, 177(1977)
- 29) K. Kamishite, O.P. Mahajan and P.L. Walker Jr., *Fuel*, **56**, 444(1977)
- 30) H. Juntgen, K. Knoblauch and K Harder, *Fuel*, **60**, 817(1981)
- 31) S.K. Verma, *Carbon*, **29**, 793(1991)
- 32) S.N. Vyas, S.R. Patwardhan and B. Gangadhar, *Carbon*, **30**, 605(1992)
- 33) A.L. Cabrera, J.E. Zehner, C.G. Coe, T.R. Gaffney, T.S. Farris and J.N. Armor, *Carbon*, **31**, 969(1993)
- 34) 笠岡成光、阪田祐作、田中栄治、内藤龍之介, 日本化学会誌, 990(1987)
- 35) 笠岡成光、阪田祐作、田中栄治、内藤龍之介, 日本化学会誌, 2267(1987)
- 36) S. Otani, *Carbon*, **3**, 31(1965)
- 37) S. Otani, Y. Kokubo and T. Koitabashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3291(1970)
- 38) M.M. Tang and R. Bacon, *Carbon*, **2**, 211(1964)
- 39) R. Bacon and M.M. Tang, *Carbon*, **2**, 221(1964)
- 40) A. Shindo, Rep. Govn. Ind. Res. Inst. Osaka (大阪工業技術試験所報告).

No.317(1961)

- 41) K. Kawamura and G.M. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, **5**, 262(1970)
- 42) 内藤龍之介、田中栄治,機能紙研究会誌, **22**, 2(1983)
- 43) 田中栄治, 燃料及び燃焼, **54**, 241(1987)
- 44) 田井和夫、進戸規文, 高分子加工, **35**, 384(1986)
- 45) S. Lin, *Sampe*, **27**, 9(1991)
- 46) 左竹恭洋、関賢司、村尾幸男, 活性炭素繊維を用いた溶剤吸着回収, **30**(3),
93(1988)
- 47) H.I. Becker, US Patent, 2,800,616(1957)
- 48) A. Nishino, A. Yoshida and I. Tanahashi, US Patent, 4,562,511(1985)
- 49) A. Yoshida , A. Nishino, I. Tanahashi and Y. Takeuchi, US Patent,
4,597,028(1986)

第 I 編

多孔質炭素の細孔径制御法の開発

第1章 合成高分子樹脂の熱分解による多孔質炭素の細孔径制御

1.1 緒言

現在にまでに数多くの分子ふるい炭素の製造法が報告されているが、基本的には炭化物の一次細孔をそのまま利用するか、何らかの方法によってそれを微妙に縮小、拡大させるものであり、いずれの方法でも製造条件は経験的に決定されているのが現状である。

三浦らは、従来とは異なる発想に基づく MSC の製造法として、石炭に改質剤としてピッチ、アントラセンなどの有機物を混合してフェノール樹脂で固化した後に炭化する方法¹⁾、ならびに少量の有機物を添加して合成したフェノール樹脂を炭化する方法²⁾を提出した。これらの方法により、石炭、フェノール樹脂と改質剤の混合比、改質剤の種類、炭化温度を変化させることで 0.37~0.44nm の範囲にシャープな細孔分布を有する MSC を製造することができた。このように、原料の組み合わせ、製造条件などを変えることによって細孔径分布の異なる MSC を製造することができたが、ゼオライトを合成するようにあらかじめ細孔径を予測して”MSC を合成する”段階には至っていない。”MSC を合成する”ための第一段階としては、原料に比較的構造の推定が可能な合成樹脂を用いて炭化に伴う細孔の形成過程を把握する必要があると考えられる。

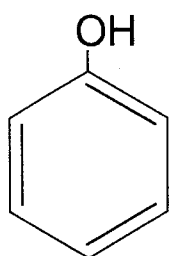
そこで本章では、”MSC の合成”を究極の目的として、フェノール樹脂を原料として4つの方法で多孔質炭素の製造を試みた。具体的には、フェノール樹脂の構造を変えることによってそれから得られる炭化物の細孔を制御する方法として、①原料フェノールの種類を変えて樹脂を合成する、②異種のフェノール類を混合して樹脂を合成する、③樹脂の架橋度を変化させる方法と、炭化反応を制御して細孔構造を制御する方法として、④炭化時に機械的に加圧する方法を検討した。

1. 2 実 験

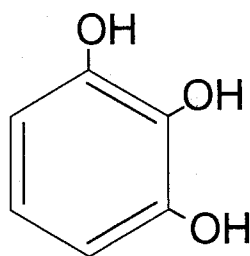
1. 2. 1 樹脂の合成

フェノール樹脂はフェノールやキシレノールなどのフェノール類をホルムアルデヒドで重合させた樹脂で、使用する触媒によってノボラック型とレゾール型に分類される。塩酸などの酸触媒を用いて合成されるノボラック型では、フェノールが直鎖的に重合しており、熱可塑性を示すのに対し、水酸化ナトリウムなどの塩基触媒を用いて合成されるレゾール型では、フェノールが三次元的にランダムに重合するため、熱硬化性を示す。ノボラック型樹脂に熱硬化性を賦与する必要がある場合は、合成途中でパラホルムアルデヒドやヘキサメチレンテトラミンなどの架橋剤を加える。本章では、フェノール原料の影響は、塩基触媒（アンモニア水）を用いてレゾール型の樹脂を合成して検討した。架橋度の影響を検討する場合のみノボラック型の樹脂を合成した。架橋度は、樹脂合成時に加える架橋剤（パラホルムアルデヒド）の量を変えることによって変化させた。

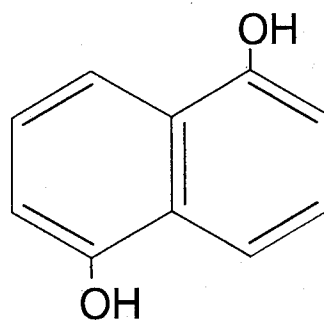
樹脂の原料のフェノール類として、Fig. 1.1に示すフェノール、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン（ピロガロール）、及び 1,5-ジヒドロキシナフタレン（ナフタレンジオール）を用いた。レゾール型のフェノール樹脂では、ホルムアルデヒドがフェノール類にランダムに付加（メチロール化）することによって重合が進行していくが、ピロガロールに対するメチロール化反応性がフェノール、ナフタレンジオールに対する反応性よりはるかに高い。またナフタレンジオールは芳香環が2環であるため、1環のフェノール、ピロガロールから合成した樹脂とは構造が異なった樹脂が合成できると考えられる。Table 1.1 に、それぞれの樹脂を合成するために用いた各種フェノールとホルムアルデヒド、及び触媒（アンモニア水）の量を示す。原料フェノールとホルムアルデヒドとはモル比で1対1になるように混合した。ピロガロール樹脂については合成時に加えるホルムアルデヒドの量を2通りに変化させた



フェノール



1,2,3-トリヒドロキシベンゼン
(ピロガロール)



1,5-ジヒドロキシナフタレン
(1,5-ナフタレンジオール)

Fig. 1.1 使用したフェノール類の構造

Table 1.1 樹脂の合成におけるフェノール類、ホルムアルデヒド、触媒および架橋剤の配合比

Sample name	Phenols	Formaldehyde	Catalyst	Paraformaldehyde
Ph	Phenol (21.9g)	20ml	NH ₃ aq. (28%) (2ml)	—
Pyro-1	Pyrogallol (29.5g)	20ml	NH ₃ aq. (5.6%) (10ml)	—
Pyro-2	Pyrogallol (29.5g)	40ml	NH ₃ aq. 10ml(5.6%) (10ml)	—
Naph	Naphthalenediol (37.5g)	30ml	NH ₃ aq. 2ml(28%) (2ml)	—
Pyro-Naph(1/4)	Pyrogallol/Naphthalenediol (11.8g/60.0g)	65ml	NH ₃ aq. (5.6%) (20ml)	—
Pyro-Naph(1/1)	Pyrogallol/Naphthalenediol (29.5g/37.5g)	70ml	NH ₃ aq. (5.6%) (30ml)	—
Pyro-Naph(4/1)	Pyrogallol/Naphthalenediol (47.2g/15.0g)	75ml	NH ₃ aq. (5.6%) (20ml)	—
Nov(5%)	Phenol (21.9g)	20ml	HCl(1.75%) (40ml)	1.23g
Nov(15%)	Phenol (21.9g)	20ml	HCl(1.75%) (40ml)	3.69g
Nov(30%)	Phenol (21.9g)	20ml	HCl(1.75%) (40ml)	7.38g

(Pyro-1、Pyro-2)。この場合、上述のようにピロガロールの反応性が非常に高いため、触媒のアンモニア水には他の場合よりも低濃度のものを用いた。

異種フェノール混合の影響は、1環のピロガロールと2環のナフタレンジオールを混合して合成した樹脂について検討した。Table 1.1 に、合成時のピロガロール、ナフタレンジオール、ホルムアルデヒドの混合割合、ならびに添加したアンモニア水の量を示す。試料名のかっこ内の数字はピロガロール／ナフタレンジオールのモル混合比である。

樹脂の合成は次のように行った。所定量のフェノール類とホルムアルデヒドを入れたビーカーを 95℃のオイルバスに浸し、両者を攪拌、均一に混合してから触媒を加えて重合反応を開始し、30 分おきに攪拌しながら合計 5 時間反応させた。Table 1.1 中の Nov(5%)、Nov(15%)、Nov(30%)については、重合触媒として塩酸を用いたが、いずれの試料についても反応開始後 3.5 時間で所定量のパラホルムアルデヒドを加え、さらに 1.5 時間反応させた。このようにして、塊状の樹脂を合成した。樹脂の色は、Ph が黄色、Pyro-1 と Pyro-2 が濃茶色、Naph が茶色であった。また Nov(5%)、Nov(15%)、Nov(30%)は赤茶色であった。その後、110℃の乾燥器で 1 昼夜乾燥して、未反応のホルムアルデヒドを除去してから、粉碎、ふるい分けし 16~22mesh (0.71~1.00mm) の粒径の樹脂を得た。

1. 2. 2 炭 化

樹脂の炭化に用いた装置の反応器部分の概略を Fig. 1.2 に示す。反応管は石英製の二重管（外管 47x53mmφ、内管 38x42mmφ）であり、雰囲気ガスの窒素は、外管と内管の間を流れる間に予熱されてから内管に供給される仕組みになっている。樹脂 2.5 g を内管に入れ、窒素を 2l/min の流量で供給して樹脂を流動化させながら、室温から最終温度 T_f まで 10K/min の速度で昇温、 T_f で 10 分間保持して炭化した。

また、樹脂の炭化挙動を検討するために、別途熱重量測定装置（（株）島津製作

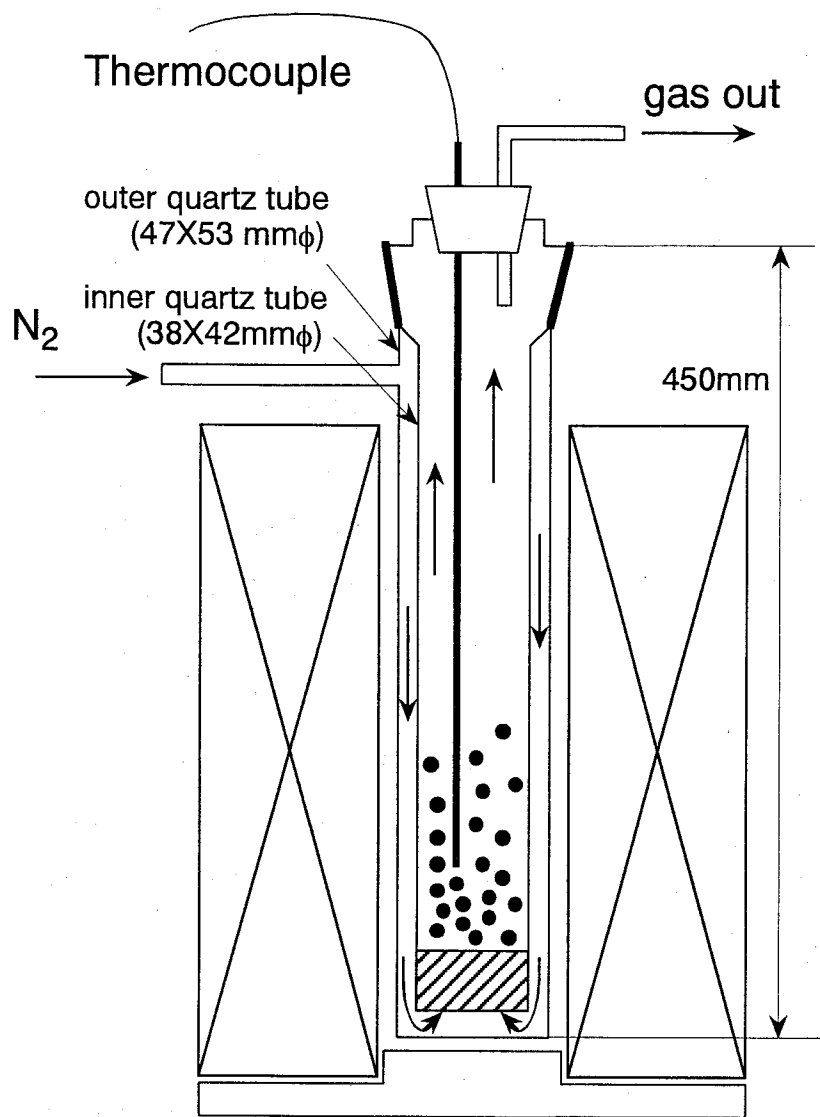


Fig. 1.2 炭化装置図

所, TGA-50) を用いて各樹脂を同じ温度プログラムの下に炭化し、炭化に伴う重量変化を測定した。

1. 2. 3 熱間成型

我々は石炭を炭化する際に機械的に加圧する（熱間成型）と炭化挙動が大きく変化することを示した³⁾。そこで本章では、熱間成型法の細孔径制御法としての可能性を検討した。Fig. 1.3 に熱間成型器の概略を示す。成型器は内径 17mm の鋼管で、これに約 2.5 g の樹脂を充填し、0～10MPa の荷重を負荷しながら、室温から 500℃ まで 20K/min で昇温し、その温度で 10 分間保持して成型試料を得た。その後直ちに室温まで冷却し、粉碎、ふるい分けした後、上述の炭化装置を用いて他の試料と同様に昇温炭化した。

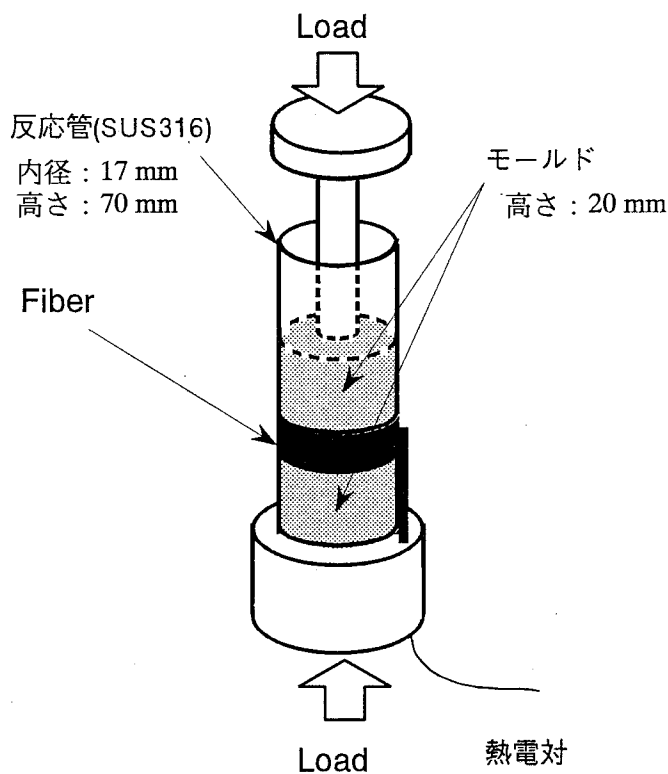


Fig. 1.3 熱間成型装置図

1. 2. 4 細孔容積分佈

細孔径が 0.5nm 以下の細孔に関しては、分子プローブ法⁴⁾によって細孔容積分佈を求めた。すなわち、最小分子径の異なる 4 種類のガス (CO_2 : 0.33nm, C_2H_6 : 0.40nm, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: 0.43nm, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$: 0.50nm) の 25°C の吸着等温線を測定し (BELSORP 28, 日本ベル(株))、それらに Dubinin-Astakhov 式⁵⁾(式(1.1)(1.2)) を適用して、それぞれのガスの極限吸着容積 W_0 を計算した。このようにして得られた極限吸着容積 W_0 が、それぞれの吸着ガスの最小分子径以上の細孔の全容積に相当するとして、各炭化物の累積の細孔容積分佈を求めた。

$$W=W_0\exp[-(A/E)^n] \quad (1.1)$$

$$A=RT\ln(P_s/P) \quad (1.2)$$

W は平衡圧 P の時の比吸着分子の占有する細孔容積、 W_0 は極限吸着容積、 A は Polanyi の吸着ポテンシャル⁶⁾で、平衡圧 P と飽和蒸気圧 P_s 、吸着温度 T の関数で、式(1.2)のように表される。 E は吸着特性エネルギーで被吸着分子と吸着分子との相互作用を表している。 n は 1~6 までの整数で細孔構造に関連したパラメータであるが、ここでは $n=2$ を採用した。

細孔径が 0.8nm 以上の細孔に関しては、窒素の吸着等温線 (77K) に Dollimore and Heal 法⁷⁾を適用して累積細孔容積分佈を求めた。

1. 3 結果と考察

1. 3. 1 各種フェノール類から合成した樹脂の炭化物の細孔構造

三浦らは、これまでにフェノール樹脂の炭化に伴う細孔構造の変化を炭化温度 400～1000℃で検討している。そこでは、炭化温度 600℃までは炭化温度の上昇とともに細孔容積が増加しており、揮発分の生成によって細孔が形成されていくが、600℃以上ではあまり細孔容積は増加しておらず、主に熱収縮による細孔の収縮がおこっていた²⁾。本論文ではこれらの挙動を検討するために 600℃と 900℃の炭化物の細孔容積分布の比較を行った。

Fig. 1.4 に、各種フェノールから合成した樹脂を 600℃及び 900℃で炭化した炭化物の累積細孔径分布を示す。ただし、Pyro-1 は熱可塑性を示し、900℃の炭化物にはほとんど細孔が存在しなかったので、600℃の炭化物の細孔径分布のみを示した。

600℃炭化物について見ると、Pyro-2 の炭化物は細孔が 0.4～0.43nm に集中しており、非常にシャープな細孔径分布を持っている。Ph と Pyro-1 の炭化物についても Pyro-2 の炭化物ほどではないが、細孔径 0.4～0.43nm の間にかなりシャープな分布を持っている。このように 1 環のフェノール類から合成した樹脂を 600℃で炭化することで、0.4～0.43nm のほぼ均一な細孔を持つ多孔質炭素を製造することができた。しかし、全細孔容積はフェノール種により若干異なった。これに対し、Naph の炭化物には 0.43nm 以上の細孔がかなり存在し、1 環のフェノール類から合成した樹脂の炭化物よりも大きな細孔を持っていることがわかる。

900℃炭化物について見ると、いずれの場合も 600℃炭化物よりも細孔径が小さくなっており、炭化の進行に伴い細孔が収縮したことがわかる。600℃炭化物では Ph と Pyro-2 の細孔径分布には大きな差が見られなかったが、900℃では Pyro-2 の細孔の大部分が 0.4nm 以下に収縮しているのに対し、Ph の炭化物の細孔は 0.38～0.43nm に分布している。Naph の炭化物の細孔径も 600℃の場合よりも小さくなっ

ているが、分布はむしろシャープになっている。

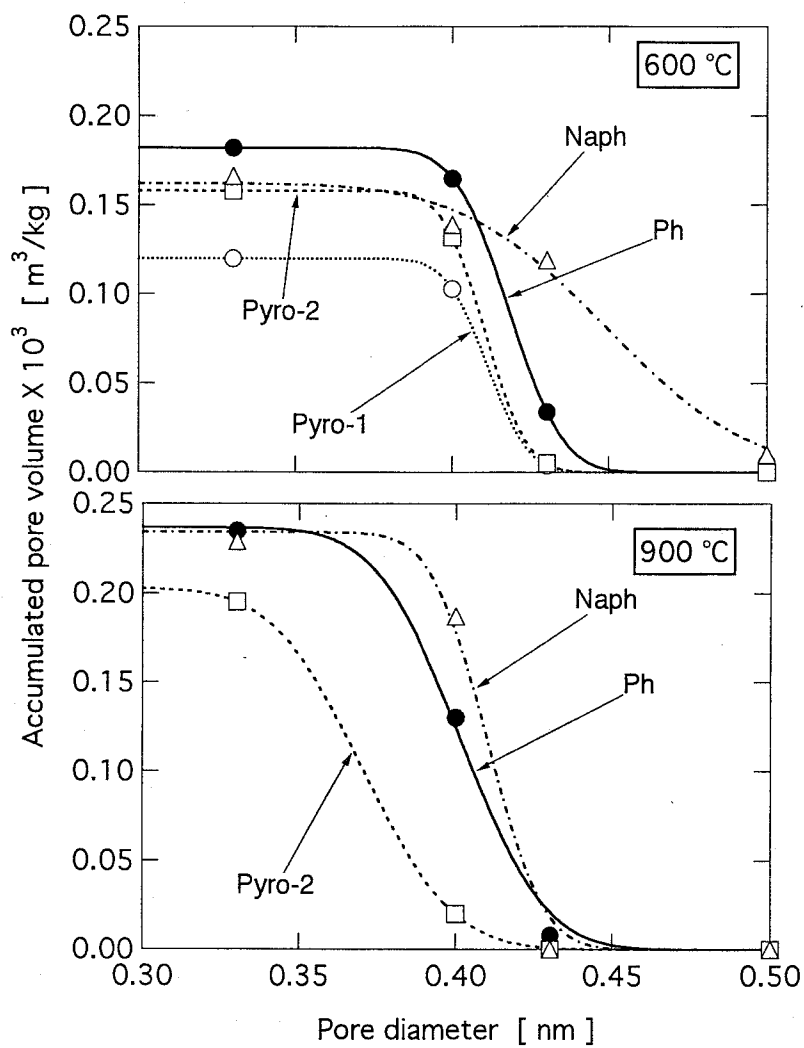


Fig. 1.4 種々のフェノール類から合成した樹脂の炭化物の累積細孔容積分布

Fig. 1.5 に Ph、Pyro-1、Pyro-2、Naph の炭化に伴う重量変化曲線を示す。Ph は 150℃付近から徐々に重量が減少しており、900℃での固体収率は 0.46 であった。また、熱硬化性を示す Pyro-2 には熱可塑性の Pyro-1 に見られる 300℃付近での急激な重量減少は存在せず、900℃での固体収率も Pyro-1 よりも 6 wt% 程度高かった。一方 Naph は、Ph や Pyro-2 とは異なり、200～300℃で大きく重量が減少し、900℃での固体収率も 0.25 と小さかった。200～300℃での生成物を捕集して FT-IR で分析したところ、それは全て未反応のナフタレンジオールであった。このことから、Naph の炭化物が大きな細孔を持っていたのは、炭化時に未反応のナフタレンジオールが揮散するためと考えられた。この結果は、樹脂にあらかじめ仕込んでおいた物質を炭化時に揮散させることによって細孔径を制御できる可能性を示唆している。

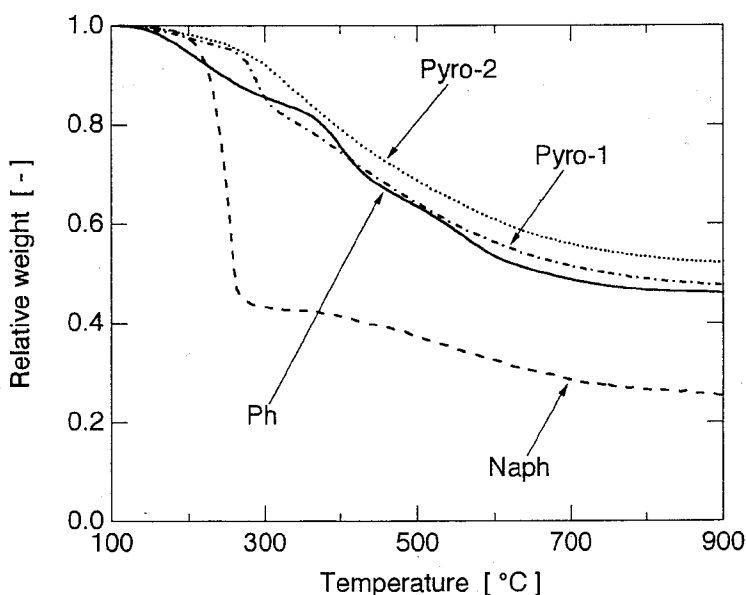


Fig. 1.5 各種フェノールから合成した樹脂の炭化に伴う重量変化

1. 3. 2 異種フェノール類の混合樹脂の炭化物の細孔構造

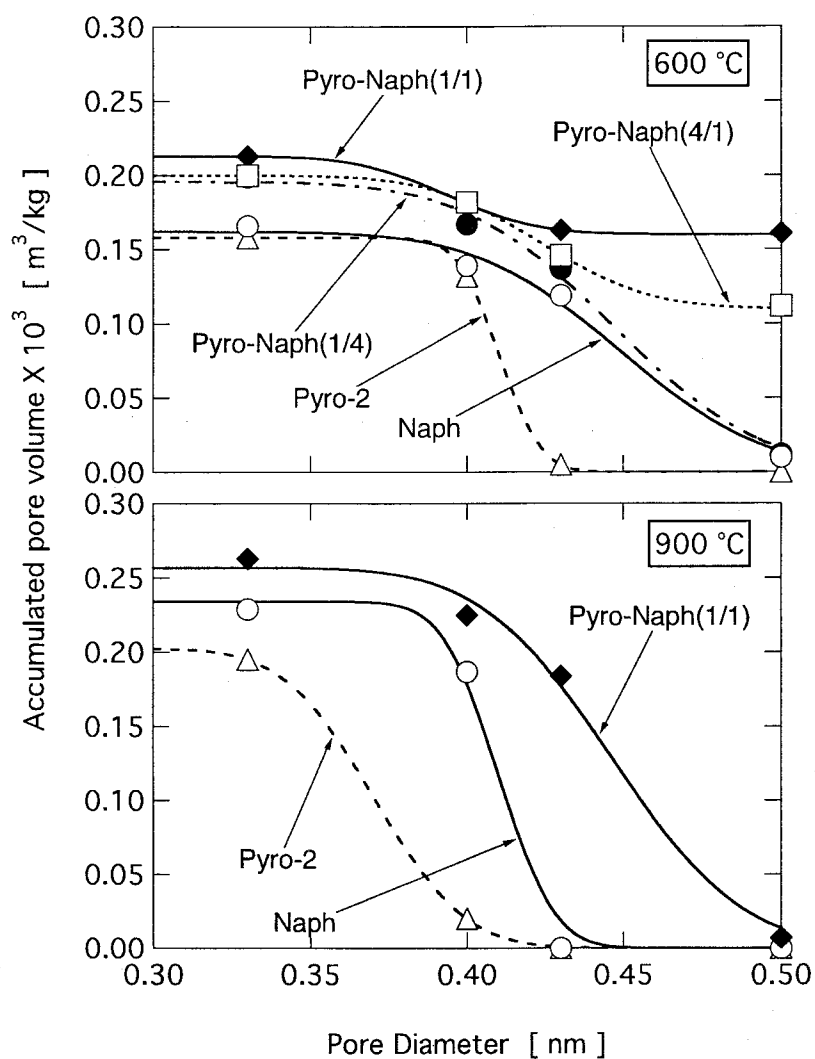


Fig. 1.6 ピロガロールとナフタレンジオールの混合樹脂の
600℃および900℃炭化物の累積細孔容積分布

Fig. 1.6に、ピロガロールとナフタレンジオールの混合樹脂(Pyro-Naph)とPyro-2、Naphの600℃及び900℃炭化物の細孔径分布を示す。600℃炭化物について見ると、Pyro-Naphの炭化物の細孔はどの混合比でもPyro-2、Naphの炭化物の細孔よりも大きく、特にPyro-Naph(1/1)の炭化物の細孔径はほとんどが0.5nm以上である。また全細孔容積も、Pyro-2とNaphの炭化物が $0.16 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 程度であるのに対し、Pyro-Naphの炭化物はいずれも $0.20 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 以上と大きくなっている。炭化温度が900℃になると、Pyro-Naph(1/1)の炭化物にも0.5nm以上の細孔は存在しなくなるが、Pyro-2、Naphの炭化物よりは明らかに大きな細孔を持っている。

Pyro-Naph(1/1)の600℃炭化物について、0.8nm以上の細孔の分布を窒素吸着法で評価したところ、Fig. 1.7に示すように、細孔は0.9~4.0nmに分布しており、特に0.9~1.1nmに集中していることがわかった。このように、これまでに示した炭化樹脂と比較して分布はあまりシャープではないが、Pyro-Naphから非常に大きな細孔を有する炭化物が得られた。このことは、混合樹脂を炭化する方法が細孔径を大きく変化させるには非常に有効であることを示している。

次に、Pyro-Naphの炭化挙動を重量変化の面から検討した。Fig. 1.8にPyro-

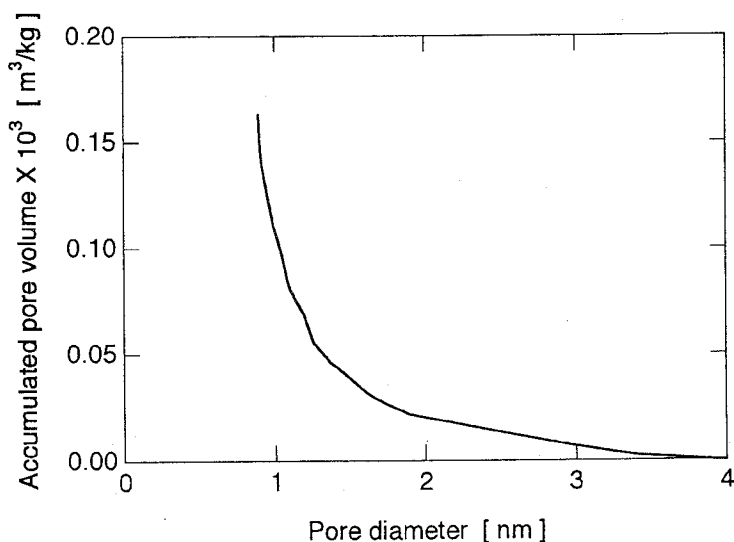


Fig. 1.7 Pyro-Naph(1/1)の600℃炭化物の累積細孔容積分布

Naph(1/1)、Pyro-2、Naph の炭化に伴う重量変化を示す。比較のために、Pyro-2 と Naph の重量変化曲線からピロガロールとナフタレンジオールがそれぞれ独立に炭化すると仮定して計算した重量変化曲線 (Pyro-Naph(1/1)-cal) も示した。計算値と実測値を比較すると、実測値は計算値ほど 200℃付近で急激に重量が減少しない。200℃付近の重量減少は、上述のように樹脂中の未反応のナフタレンジオールの揮散に由来するので、実測値でその減少が小さいということは、Pyro-Naph(1/1)中に含まれる未反応のナフタレンジオールの量が非常に少ないことを示している。これは、ピロガロールとナフタレンジオールを混合すると、大部分のナフタレンジオールがピロガロールと重合するためである。900℃における固体収率も計算値が 0.39 であるのに対し、実測値は 0.50 と非常に高く、Pyro-2 とほとんど同じである。

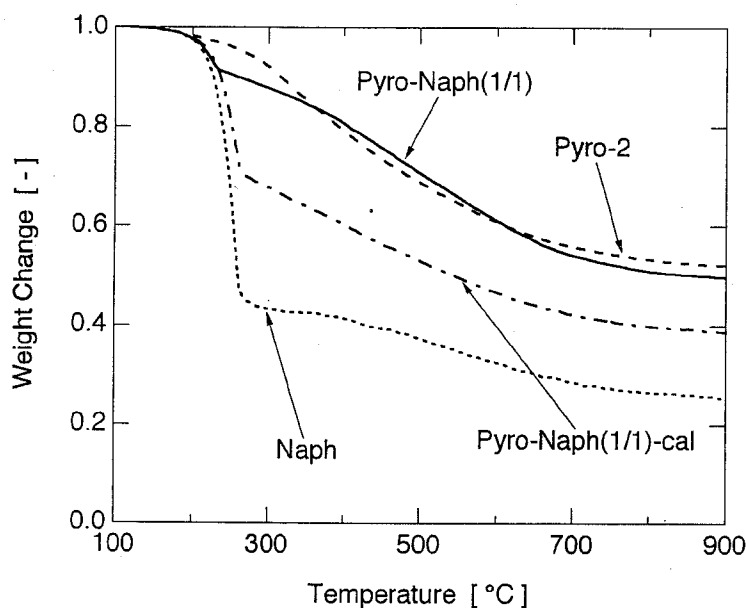


Fig. 1.8 混合樹脂の炭化に伴う重量変化曲線

1環と2環のフェノール類の混合による効果は、フェノールとナフタレンジオールの混合樹脂についても認められ、その混合樹脂の 600℃炭化物の細孔はほとんどが 0.5nm 以上であった。これらの結果から 1環と2環のフェノール類を混合して樹脂

を合成すれば、その炭化物には単独のフェノール類から合成した樹脂には存在しない大きい細孔が発達するものと考えられる。この原因としては、2環フェノール類を用いた樹脂は基本構造が2環であるために、ランダムに脱水縮合をしていくと、1環フェノール類を用いた樹脂よりも大きな空隙（細孔）を形成しやすいと考えられる。しかしながら、Naphの600℃の炭化物の場合は収率はわずか0.3程度であり、Pyro-2やPyro-Naph(1/1)の炭化物と比較して非常に脆かったことを考慮に入れると、200～300℃で揮散したナフタレンジオールが全て細孔の形成に寄与しているわけではなく、かなり樹脂自身が収縮していると考えられる。そのため、Pyro-Naph(1/1)の炭化物がNaphの炭化物よりも大きな細孔を有していたものと考えられる。

1. 3. 3 架橋度が炭化樹脂の細孔構造に与える影響

Fig. 1.9に、パラホルムアルデヒド（架橋剤）の量がノボラック型のフェノール樹脂の炭化に伴う重量変化に及ぼす影響を示す。架橋剤の量はかっこ内に示した。900℃での固体収率を見ると、架橋剤の量が多い方が収率が高くなっているが、Nov(5%)の収率が0.45であるのに対し、Nov(15%)とNov(30%)の収率はそれぞれ0.56と0.58であり差がない。重量変化のプロファイルを見ると、Nov(5%)が350～400℃で大きく重量が減少しているのに対し、Nov(15%)とNov(30%)には大きな重量減少が見られない。重量変化から架橋度が炭化挙動に与える影響を見ると、架橋剤の量が15%を越すとその影響は小さくなると言える。

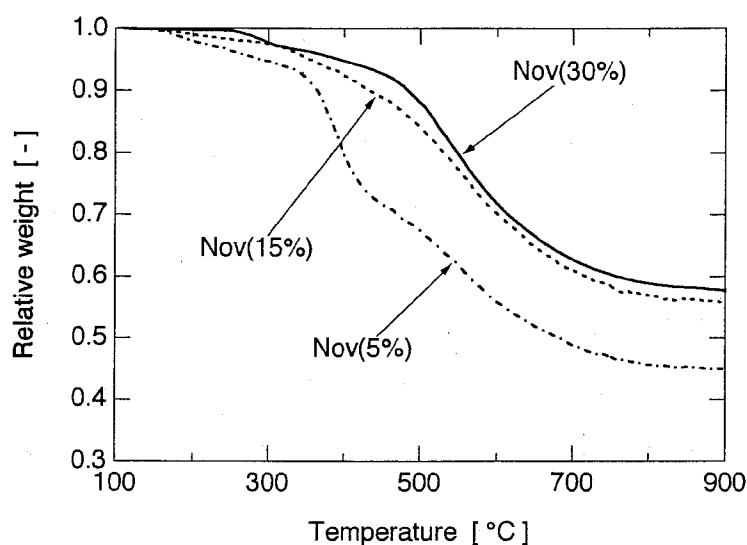


Fig. 1.9 架橋剤の量がノボラック型樹脂の炭化に伴う重量変化曲線に与える影響

Fig. 1.10 に架橋剤の量が炭化樹脂の細孔構造に与える影響を示す。先の重量変化では、Nov(5%)と Nov(15%)、Nov(30%)では大きな差が見られたが、これらの 600°C の炭化物の全細孔容積は架橋剤の量によらずほぼ $0.19 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ である。細孔径分布を見ると、Nov(5%)と Nov(15%)の細孔が 0.43~0.50nm に集中しているのに対し、Nov(30%)は 0.43nm 以上の細孔容積に減少が見られ、分布がブロードになっている。炭化温度が 900°C になると、Nov(30%)の全細孔容積が $0.26 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ で、Nov(5%)と Nov(15%)の全細孔容積よりも大きくなっているが、細孔はいずれも 0.4~0.45nm に集中しており、分布は架橋剤の量にあまり依存していない。このようにノボラック型のフェノール樹脂から比較的均一な細孔を持つ多孔質炭素を製造することができたが、架橋度は細孔径分布にはあまり影響を与えないことがわかった。

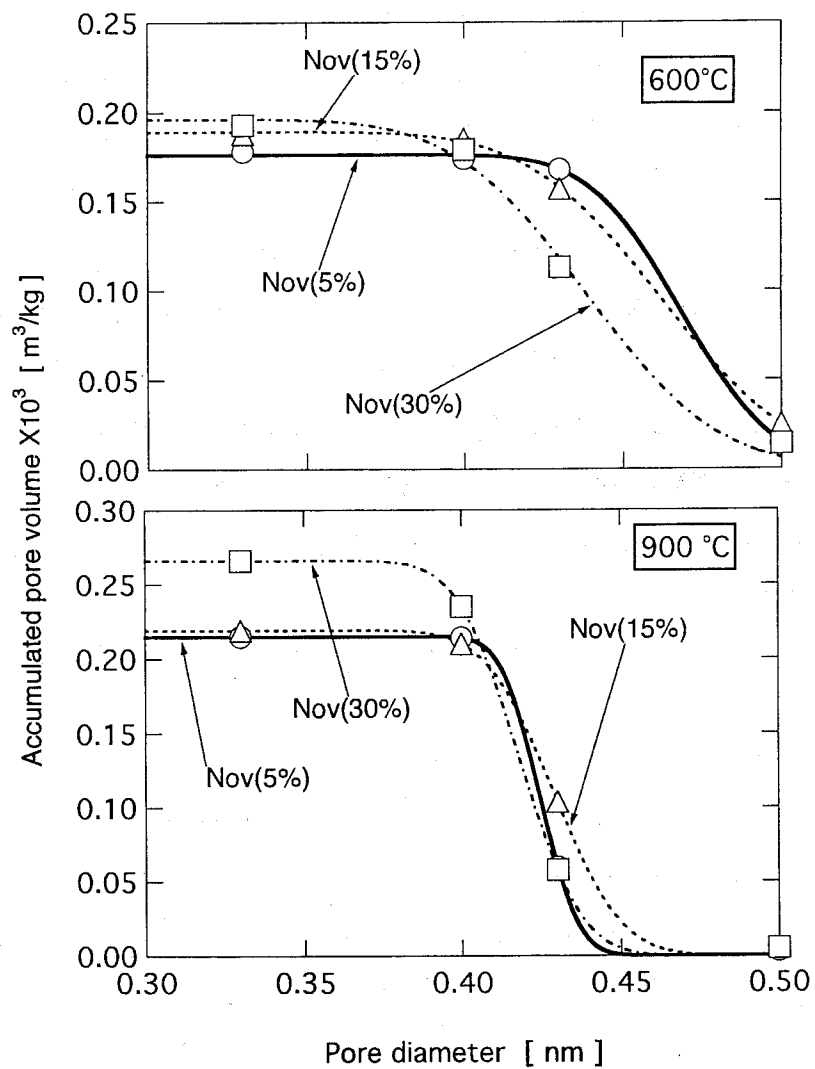


Fig. 1.10 架橋剤の量が炭化樹脂の累積細孔容積分布に与える影響

1. 3. 4 樹脂の熱間成型が炭化樹脂の細孔構造に及ぼす影響

Fig. 1.11 に Ph 及び Pyro-Naph(1/1)を熱間成型した後、600℃で炭化した試料の細孔容積分布を示す。Ph では、機械的な荷重を加えることによって 0.4~0.43nm の細孔容積が $0.18 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ から $0.12 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ と大幅に減少しているが、分布を見ると熱間成型の有無にかかわらず 0.4~0.43nm の非常にシャープな分布を持っている。Pyro-Naph(1/1)については、荷重を加えない場合はほとんどの細孔が 0.5nm 以上であったのが、10MPa の荷重を加えると細孔が収縮して 0.5nm 以上の細孔容積は全細孔容積の 1/3 程度になっている。全細孔容積も荷重を加えると小さくはなっているが、Ph に見られるほど大きくは減少しない。我々は、熱間成型によって、石炭の炭化機構が変化して軟化溶解性が向上し、細孔構造も変化することを報告した⁷⁾ が、合成樹脂の場合も石炭の場合と同様に熱間成型によって H_2 と CO の生成が抑制され、炭化反応機構が変化し、軟化溶解性が向上した。10MPa の機械的な加圧でオングストロームオーダーの細孔が収縮するとは考えられないので、熱間成型に

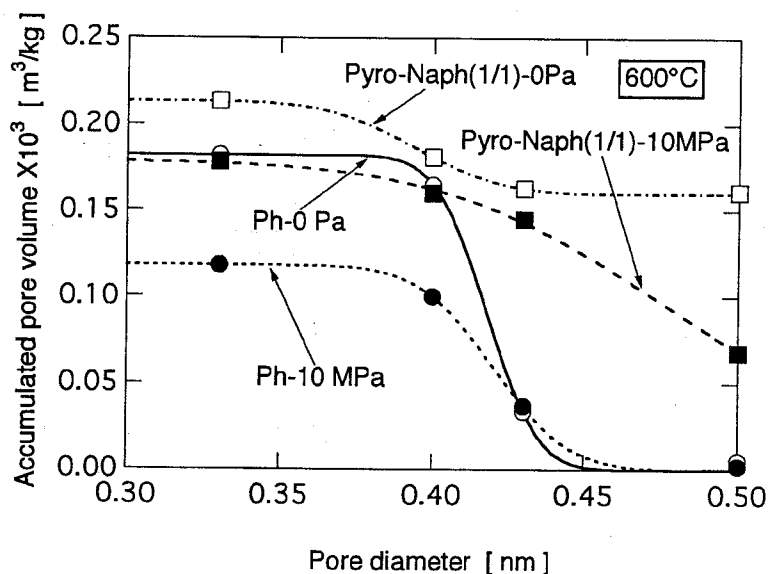


Fig. 1.11 熱間成型が炭化物の累積細孔容積分布に与える影響

よって炭化反応機構が変化し、その結果細孔構造も変化したものと考えられる。今後、より詳細な検討は必要であるが、熱間成型も細孔径制御の手段となり得ることが示唆された。

1. 4 結 言

種々のフェノール樹脂から制御された細孔構造を持つ多孔質炭素を製造することを目的として、原料樹脂と炭化法についての検討を行った。具体的には、原料フェノール種、架橋度、炭化時における機械的加圧が樹脂の炭化物の細孔構造に及ぼす影響を検討した。その結果、以下の知見を得た。

1. レゾール型のフェノール樹脂とピロガロール樹脂を 600℃で炭化することにより、細孔径 0.4~0.45nm に細孔の集中した多孔質炭素を製造することができた。
2. ナフタレンジオールから合成した樹脂の炭化物には、1 環のフェノール類から合成した樹脂の炭化物よりも大きな細孔が存在した。これは、未反応のナフタレンジオールが 200~300℃で揮散するためと考えられた。このことから、あらかじめ揮散する化合物を樹脂に仕込んでおき、それを炭化時に揮散させることによって細孔を形成させ得る可能性が示唆された。
3. 1 環のフェノール類と 2 環のフェノール類を混合・合成した樹脂の炭化物には、それぞれ単独のフェノール類から合成した樹脂の炭化物には存在しない 0.9nm 以上の大きな細孔が形成される。
4. 架橋度の異なるノボラック型のフェノール樹脂を 600℃および 900℃で炭化することにより、それぞれ細孔径 0.43~0.5nm、0.4~0.45nm に細孔の集中した多孔質炭素を製造することができた。しかし、架橋度は細孔径分布には大きな影響は与えなかった。

5. 炭化中に機械的な荷重を負荷すると炭化挙動が変化する。それを利用して炭化物の細孔径を制御できる可能性が示唆された。
6. 最後に、本章で検討した方法により製造できた多孔質炭素の細孔径とをまとめておく。

細孔径	試料名 ([]内は炭化温度 [°C])
0.35～0.40 nm	Pyro-2[900]
0.35～0.45 nm	Ph[600]
0.40～0.45 nm	Ph[600], Pyro-1[600], Pyro-2[600], Naph[900], Nov(5%)[900], Nov(30%)[900], Ph-10MPa[900]
0.40～0.50 nm	Pyro-Naph(1/1)[900], Pyro-Naph(1/4)[600] Naph[600],
0.45～0.50 nm	Nov(5%)[600], Nov(15%)[600]
0.50 nm 以上	Pyro-Naph(1/1)[600]

【この章で用いた略号・記号一覧】

Pyro-2	ピロガロール樹脂(熱硬化性)	Ph	フェノール樹脂
Pyro-1	ピロガロール樹脂(熱可塑性)	Naph	ナフタレンジオール樹脂
Pyro-Naph()	ピロガロールとナフタレンジオールの混合樹脂(かっこ内は混合比)		
Nov()	ノボラック樹脂(かっこ内は架橋剤の重量%)		
A	Polanyi の吸着ポテンシャル [cal/mol]	T _f	炭化最終温度 [°C]
W	吸着分子が占有する細孔容積 [m ³ /kg]	W ₀	極限吸着容積 [m ³ /kg]
E	吸着特性エネルギー [cal/mol]	P	吸着平衡圧 [mmHg]
P _s	飽和蒸気圧 [mmHg]		

【引用文献】

- 1) K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto, *Carbon*, **29**, 653 (1991)
- 2) K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto, *Carbon*, **30**, 946 (1992)
- 3) 三浦孝一, 中川浩行, 堤大三, 藤澤拓司, 丹羽健太郎, 鉄と鋼, **82**, 399 (1996)
- 4) T.G. Lamond, J.E. Metcalfe, III and P.L. Walker Jr., *Carbon* **3**, 59 (1965)
- 5) V.A. Astakhov, M.M. Dubinin and P.G. Romankov, *Theor. Osn. Khim. Tekhn.* **3**, 292 (1969)
- 6) M. Polanyi, *Verh. Deutsch Phys. Ges.*, **16**, 1012(1914)
- 7) D. Dollimore and G.R. Heal, *J. Appl. Chem.* **14**, 109 (1964)

第2章 廃イオン交換樹脂からの分子ふるい炭素の製造

2. 1 緒言

前章では、フェノール樹脂の炭化物において原料フェノールの種類や炭化温度、樹脂の架橋度などが細孔容積分布に与える影響を検討したが、本章では、廃棄物の有効利用という点から合成樹脂として廃イオン交換樹脂に着目した。

イオン交換樹脂は種々の工業において純水の製造や硬水の軟水化に、また食品や医薬品の分野においては水質の改善などに広く使用されている。イオン交換樹脂には、陽イオンを吸着する陽イオン交換樹脂と陰イオンを交換する陰イオン交換樹脂がある。前者は酸で、後者はアルカリで再生することにより繰り返し使用されている。機械的強度や耐薬品性に優れるイオン交換樹脂も、化学的な劣化や有機物等の不純物の蓄積により次第にイオン交換能が低下する。このようにして使用不能となった樹脂は、廃樹脂として埋め立て処分されているのが現状である。しかしながら、廃樹脂量は国内で年間 10,000m³ にも達し、近年のごみ処理場不足の問題からその処分方法が大きな問題となっている。処分方法としては、焼却処理も可能であるが、焼却に際しては高濃度の煤塵や硫黄酸化物、窒素酸化物等の有毒ガスが発生するうえに、発熱量が高いために焼却炉が傷みやすいなどの問題があるため、ほとんど実施されていないのが現状である。このような状況から、イオン交換樹脂の特性を生かした再利用法の開発が切に望まれている。

しかし、既往の研究としては、廃イオン交換樹脂からほぼ市販のヤシ殻系活性炭と同等の性能を持つ活性炭を製造した例¹⁾が見られる程度である。イオン交換樹脂から炭素質吸着体²⁾や無機物質分散炭素³⁾を製造する特許は提出されているが、それらは廃樹脂を対象としていない。

本章では、廃イオン交換樹脂を付加価値の高い機能性材料に転換する方法として、

廃イオン交換樹脂から均一な細孔を持つ分子ふるい炭素 (Molecular Sieving Carbon : MSC) 製造の可能性を検討した。具体的には、廃樹脂を炭化して種々の多孔質炭素を調製し、それらの細孔容積分布を測定するとともに、メタンと二酸化炭素の分離への適用性を検討した。また、廃イオン交換樹脂から細孔が形成される機構を炭化時の重量変化とガスの生成挙動から検討した。

2. 2 実 験

2. 2. 1 樹 脂

廃樹脂として、糖液の精製に使用されたゲル型廃樹脂 (Waste-Gel) と脱塩用純水装置に使用されたポラス型廃樹脂 (Waste-P) を使用した。これらの廃樹脂の使用前の樹脂 (新樹脂) は、ともにスチレンとジビニルベンゼンの共重合体にイオン交換基としてスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換樹脂 (ゲル型 : SK-1B, ポラス型 : PK228L, 三菱化学(株)) である (Fig. 2.1)。なお、新樹脂には 4.80mol/kg のイオン交換基が含まれている。比較のために、ゲル型およびポラス型の新樹脂 (SK-1B, PK228L, ともに Na 型で販売されている) を 1N の HCl で処理して、イオン交換基を $-\text{SO}_3\text{H}$ にした試料を調製した (Gel-H, P-H)。また、廃イオン交換樹脂に含まれている成分の影響を検討するために、ゲル型については、カルシウム (Gel-Ca)、果糖 (Gel-F)、ポラス型についてはフェノール (P-Ph) を含む試料を調製した。Gel-Ca は Gel-H を 1mol/l の CaCl_2 水溶液中でイオン交換して調製した (交換 Ca 量 : 2.17mol/kg)。Gel-F は Gel-H を 2.5kg/m^3 の果糖水溶液に、P-Ph は P-H を 37.6kg/m^3 フェノール水溶液に 24 時間浸漬した後に真空中 70°C で一昼夜乾燥させて調製した。これらの樹脂への果糖およびフェノールの吸着量は、Gel-F で 0.1g/g-resin 、P-Ph で 0.02g/g-resin であった。なお、Fig. 2.2 には、こ

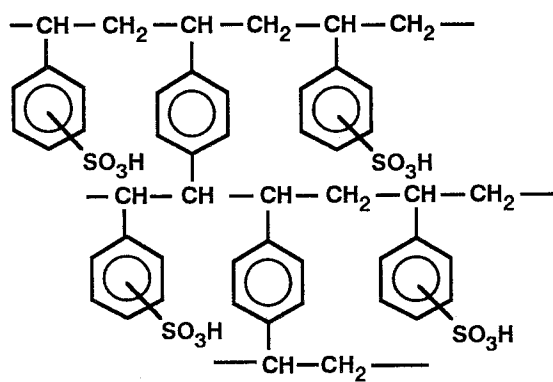


Fig. 2.1 使用したイオン交換樹脂の構造 (Gel-H)

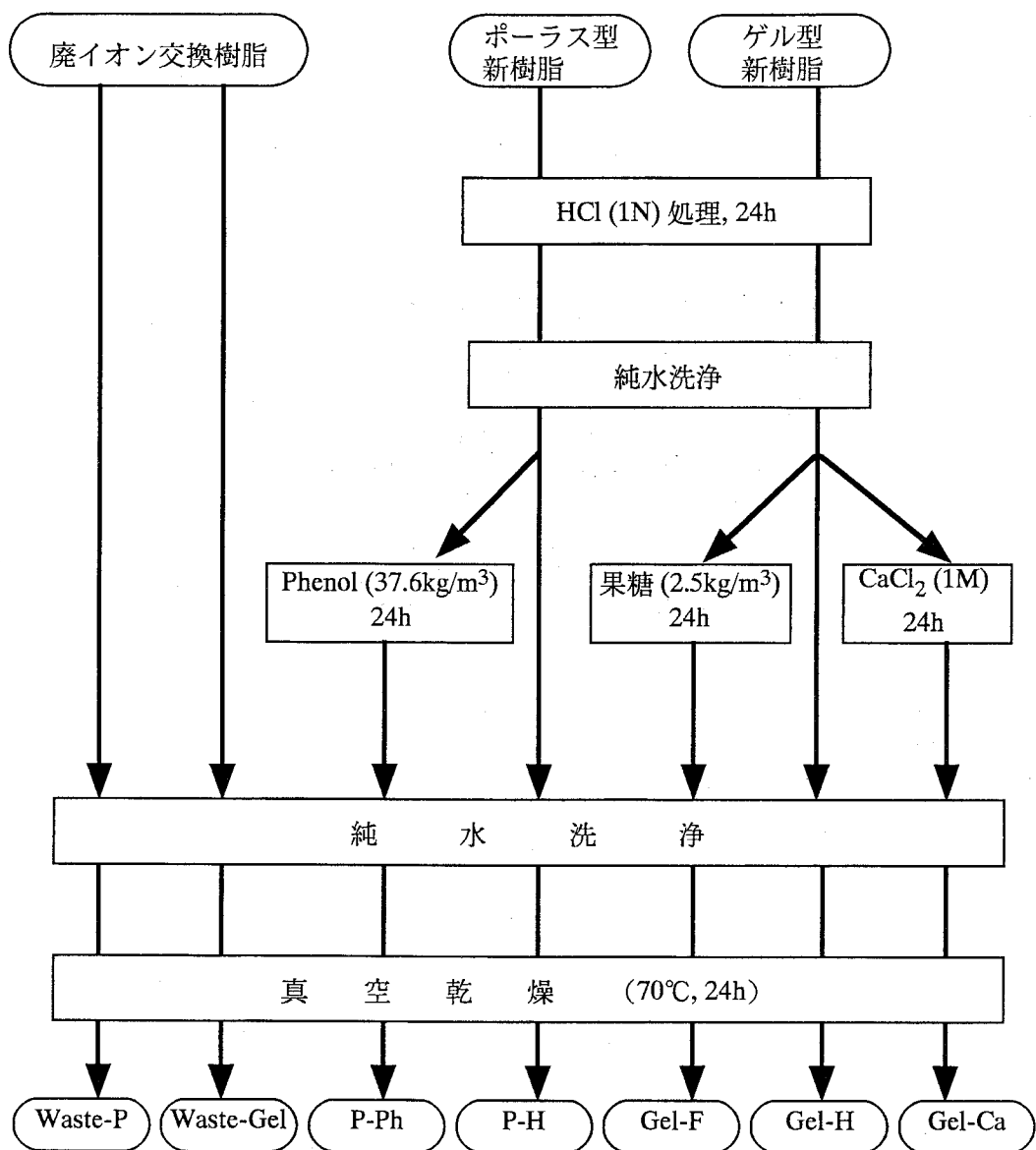


Fig. 2.2 イオン交換樹脂の処理スキーム

れら樹脂の処理のスキームを示す。

2. 2. 2 炭化および細孔容積分布の測定

約 0.5 g の試料をセラミックス製のボート (14mmx80mm, 深さ 10mm) にのせ、横型のセラミックス反応管 (内径 25mm、長さ 500mm) の中央に置き、これを、窒素流通下 (500cc/min) に赤外線イメージ炉 (真空理工, RHL-E25P) で 10°C/min の速度で最終温度 (500~900°C) まで昇温加熱し、最終温度で 10 分間保持して炭化した。また、炭化挙動と細孔形成の関連性を検討するために、熱天秤 ((株) 島津製作所, TGA-50) と質量分析計 (島津製作所, GCMS-QP2000) を直結した装置を用いて、各試料の加熱に伴う重量変化とガスの生成速度を連続的に測定した。

炭化した試料の細孔容積分布は第一章と同様に分子プローブ法によって評価した⁴⁾。すなわち、CO₂, C₂H₆, n-C₄H₁₀, iso-C₄H₁₀ の 25°C での吸着等温線を全自動吸着量測定装置 (BELSORP 28, 日本ベル(株)) で測定し、それらを Dubinin-Astakhov 式 ($n=2$)⁵⁾ で解析して、それぞれのガスの極限吸着容積を求めた。そして、それらの値が各ガス分子の最小分子径 (CO₂: 0.33nm, C₂H₆: 0.40nm, n-C₄H₁₀: 0.43nm, iso-C₄H₁₀: 0.50nm) よりも大きい細孔の容積に相当するとして細孔容積分布を算出した。

さらに、分子ふるい能を評価するために、各試料を 900°C で処理した炭化物の CO₂ と CH₄ の吸着等温線を 25°C で測定した。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 廃イオン交換樹脂の性状

廃イオン交換樹脂の外観を新樹脂 (Gel-H, P-H) と比較すると、まず色の面からは Waste-P が濃褐色であるのに対して P-H は不透明な白みがかった褐色であり、明瞭な違いが見られた。また、Gel-H が透明な褐色であるのに対して Waste-Gel の色はやや白みがかった褐色であった。形状はいずれも直径約 0.5mm の真球状であり、廃樹脂には繰り返し使用による粒子の磨耗や欠損はほとんど見られなかった。

Table 2.1 に 70℃で真空乾燥した後の廃イオン交換樹脂と新樹脂の元素分析値と灰分含有量を示す。廃イオン交換樹脂には若干量の窒素が含まれているが、他の元素分析値は新樹脂と大差なく、廃イオン交換樹脂は新樹脂と比較して構造的に大きくは変化していないと考えられる。一方灰分を比較すると、Waste-Gel のみに多量の灰分が含まれていることがわかる。Waste-Gel を酸化分解装置 (Hach, Digesdhal Model 23130-20) を用いて濃硫酸と過酸化水素水で酸化・溶解させ、原子吸光光度計 (島津製作所, AA-660) によって含有金属を同定したところ、そのほとんどが Ca であり、その含有量は 7.60wt% であった。

Table 2.1 使用したイオン交換樹脂の元素分析値と灰分量

	Ultimate analysis [wt% daf basis]				Ash content [wt% dry basis]
	C	H	N	O+S(diff.)	
Waste-Gel	52.2	6.4	2.2	39.2	17.7
Waste-P	51.6	7.9	0.6	39.9	3.1
Gel-H	52.8	6.5	0	40.7	0
P-H	53.2	6.9	0	39.9	0

2. 3. 2 炭化後の試料の形状

各試料を 900℃で炭化し、得られた炭化樹脂の形状を比較した。有機物を吸着させた Gel-F, P-Ph はフレーク状で炭化時にいったん熔融・液相炭化したと考えられるのに対し、廃イオン交換樹脂および Ca をイオン交換した樹脂はいずれも球形を保ったままで、かつ非常に固く、固相炭化したことを示している。H 型である Gel-H, P-H はかろうじで球形を保っていたが、かなり脆く手で触れると容易に壊れた。本章では、廃イオン交換樹脂の炭化物を吸着剤等に用いることを想定しているが、廃樹脂の炭化物が球形を保っている上に非常に固いということは、工業的に非常に大きなメリットである。このように、試料により炭化後の形状に大きな差が見られたので、炭化挙動も試料により異なっているものと考えられる。以下、炭化時の重量変化、ガスの生成速度、細孔構造の変化について詳細に検討する。

2. 3. 3 炭化に伴う重量の変化

Fig. 2.3 に各樹脂の炭化に伴う重量変化を示す。ゲル型の樹脂について見ると、Gel-H は 300℃付近と 400℃付近で大きく重量が減少し、二段階的に分解していることがわかる。それに対し、Waste-Gel は 400～450℃、500～550℃、700～750℃の温度域でやや急激な重量減少が見られるものの、全体として徐々に分解している。また、900℃における固体収率は、Gel-H が 0.42 であるのに対して Waste-Gel は 0.59 と、大きく異なっている。果糖を吸着させた Gel-F は 600℃までは Gel-H とほぼ同じように重量が減少していくが、600℃以上では Gel-F の方が分解が進行するために重量減少量が多い。Ca²⁺でイオン交換した Gel-Ca の重量変化挙動は、Gel-H とは大きく異なり、Waste-Gel とほぼ同様の挙動を示した。また両者の 900℃における固体収率もほぼ同じであった。これらの結果と Waste-Gel に多量の Ca が含まれていたことから、Waste-Gel の熱分解挙動がその新樹脂の Gel-H と大きく異なるのは、Waste-Gel 中に含まれるイオン交換性の Ca の影響によるものと考えられた。

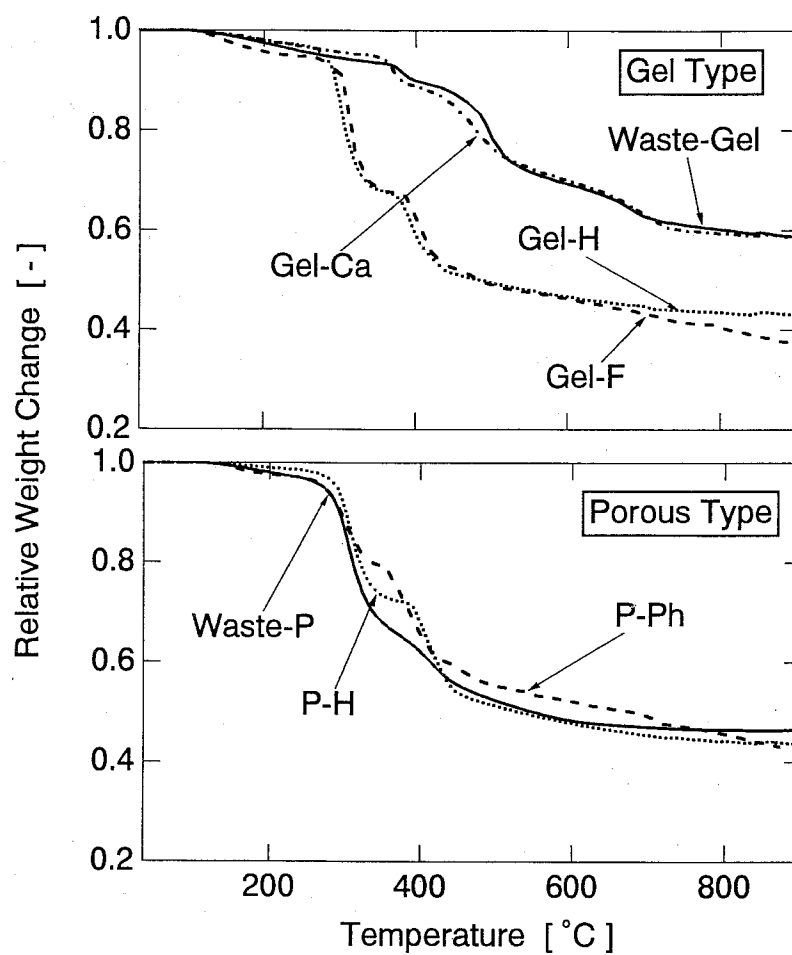


Fig. 2.3 各イオン交換樹脂の炭化に伴う重量変化

ポーラス型の樹脂について見ると、P-H の重量減少の様子は Gel-H とほぼ同じで、二段階的に熱分解が進行している。それに対し、Waste-P の 300℃付近の重量減少の様子は P-H とほぼ同じであるが、二段階目の重量減少は Gel-H ほど顕著ではない。500℃以上の両者の重量変化の挙動は大きな違いはないが、900℃での固体収率は Waste-P の方が約 3%大きい。一方、フェノールを吸着させた P-Ph は、二段階的に熱分解しているが、一段階目の重量減少量は P-H ほど小さくなく、Gel-F と同じように 500℃以上での重量減少量が大きい。以上のように、イオン交換樹脂の熱分解挙動は、交換イオン種や樹脂内に吸着した有機物に大きく影響されることが明らかとなった。

2. 3. 4 炭化に伴うガス成分の生成速度

Fig. 2.4 にゲル型樹脂の、Fig. 2.5 にポーラス型樹脂の炭化に伴うガス成分の生成速度を示す。まず、Gel-H について見ると、主生成ガスは H_2O と SO_2 で、300℃付近に H_2O と SO_2 の生成ピークがあり、さらに 450℃付近に H_2O の生成ピークがあることがわかる。これらの温度域はともに重量減少が顕著であった温度域である (Fig. 2.3)。イオン交換樹脂の構造から判断して、 H_2O と SO_2 は官能基であるスルホン基の分解によって生成したと考えられる。400℃までにガスとして生成した H_2O と SO_2 の重量は 400℃までの重量減少量とほぼ一致しており、400℃まではスルホン基の分解のみがおこっていることを示唆している。なお、400℃までに生成した SO_2 の量 3.41mol/kg であり、樹脂中に含まれるスルホン基の量がともに 4.80mol/kg であることを考えると、少なくとも約 70%のスルホン基が 400℃までに分解したことになる。

Gel-H の廃樹脂である Waste-Gel のガス成分の生成挙動は Gel-H とは大きく異なり、主ガス生成物は H_2O のみであり、 SO_2 はほとんど生成しなかった。また、 H_2O の生成プロファイルは Gel-H のものとは大きく異なり、400℃と 520℃付近に生成ピ

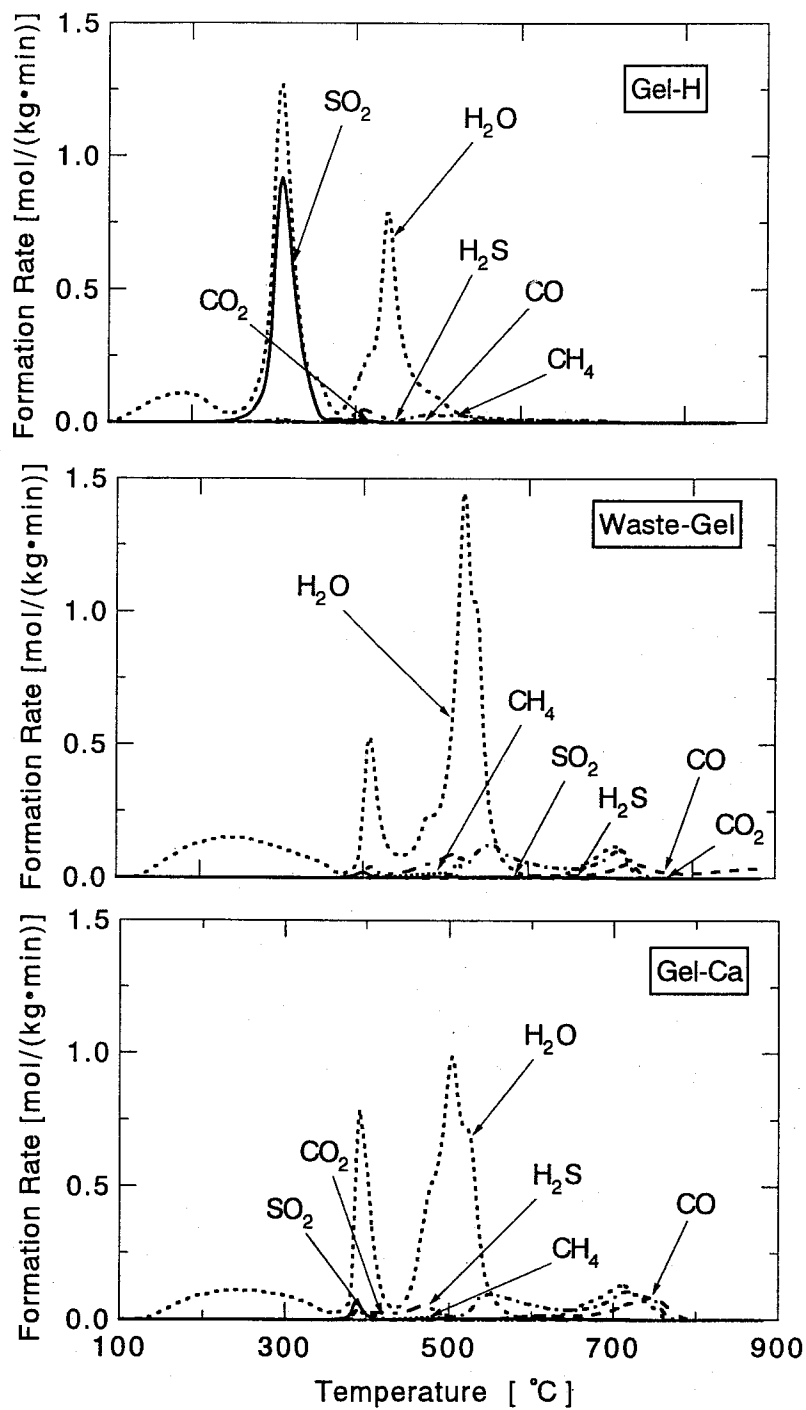


Fig. 2.4 炭化に伴うガス成分の生成速度（ゲル型）

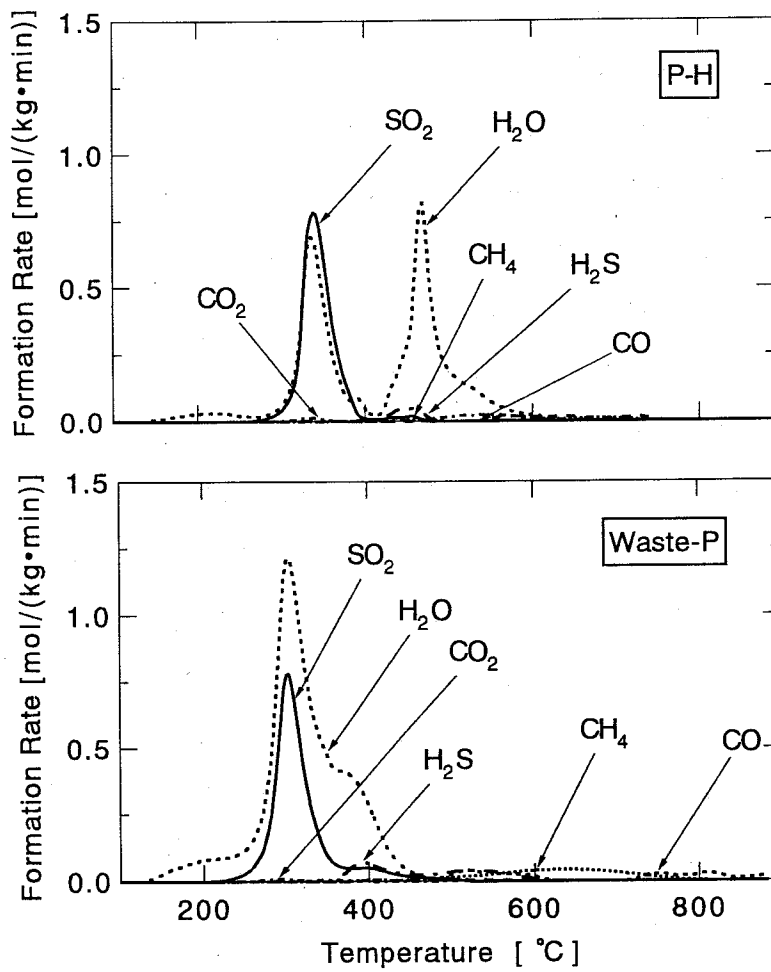


Fig. 2.5 炭化に伴うガス成分の生成速度（ポーラス型）

ークが存在した。これらの温度域も比較的重量変化が顕著な温度域である (Fig.2.3)。Waste-Gel には Ca が多く含まれていたため、 SO_2 の生成が大きく抑制されたのは官能基の分解時に CaS もしくは CaSO_4 が生成したためと推測できる。この推測の妥当性を確かめるために、 Ca^{2+} でイオン交換した Gel-Ca のガス成分の生成速度を検討すると、Waste-Gel と同様主生成ガスは H_2O のみであり、さらに H_2O の2つの生成ピークの温度域も Waste-Gel のそれらとほぼ一致している。先の重量変化曲線において、 900°C での固体収率が Gel-H と比較して Gel-Ca は非常に高かったが、Gel-Ca 中に含まれる Ca の重量を除いて考えると、Gel-Ca の固体収率の増加分は生成した H_2O と SO_2 の重量の差とほぼ同じであった。このことは、樹脂中の Ca による炭化挙動の大きな変化は、主鎖であるポリスチレン鎖の分解挙動の違いではなく、主に官能基の分解挙動の違いによるところが大きいということを示している。

ポーラス型の新樹脂である P-H についてみると、ガスの生成挙動は Gel-H と類似しており、主生成ガスは H_2O と SO_2 であった。さらに 300°C 付近に H_2O と SO_2 の生成ピークがあり、さらに 450°C 付近に H_2O の生成ピークがあるところも同じである。 300°C 付近での H_2O と SO_2 の生成速度に若干の差が見られるが、この差は 300°C 付近での重量減少の差とほぼ一致しており、P-H についても 400°C までは官能基の分解のみがおこっていることを示唆している。また、 400°C までに生成した SO_2 の量は 3.30mol/kg であり、Gel-H より若干少ないものの、少なくとも約 70% のスルホン基が 400°C までに分解している。

ポーラス型の廃樹脂である Waste-P のガス成分の生成挙動も P-H とは違いが見られたが、ゲル型に見られたほど大きな差ではなかった。主生成ガスは P-H と同様 H_2O と SO_2 で、 300°C 付近のそれらの生成ピークは P-H とほぼ同じであるが、P-H の 450°C 付近に見られた H_2O の生成ピークが見られない。 H_2O と SO_2 の生成量を P-H と比較すると、P-H についてはそれぞれ 6.80mol/kg 、 3.30mol/kg 、Waste-P については 10.5mol/kg 、 3.8mol/kg であり、ともに廃樹脂の方が多かった。こ

のように、廃イオン交換樹脂と新樹脂の熱分解機構は異なることが明らかになった。

2. 3. 5 炭化に伴う細孔構造の変化

Fig. 2.6 および Fig. 2.7 にゲル型とポーラス型の廃イオン交換樹脂 (Waste-Gel, Waste-P) とそれらの使用前の樹脂である新樹脂から調製した各樹脂を 600℃ および 900℃ で炭化した試料の累積細孔容積分布を示す。ゲル型樹脂についてみると、炭化温度 600℃ では、炭化物の全細孔容積 (細孔径が 0.33nm 以上の細孔容積) は Gel-H で $0.17 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 、Gel-F で $0.14 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 、Gel-Ca と Waste-Gel で $0.11 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ と試料による差は見られるものの、いずれの試料でも 0.4~0.45nm の細孔が発達している。炭化温度が 900℃ になると、試料間で大きな差が現れた。廃樹脂である Waste-Gel と Ca でイオン交換を行った Gel-Ca の炭化物は細孔が発達しており、全細孔容積はともに $0.15 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 程度である。細孔径分布をみると、ともに 0.38~0.43nm に集中したシャープな分布で、市販の MSC である Commercial MSC と比較しても多少細孔径は大きいものの分布のシャープは同程度である。それに対し、Gel-H と Gel-F の炭化物の全細孔容積はともに非常に小さく、細孔が熱によって収縮したことを示している。Waste-Gel と Gel-Ca では炭化温度が 600℃ でも 900℃ でもほぼ同じ細孔容積分布を持っており、先の重量変化、ガスの生成速度と考えあわせると、Waste-Gel の 900℃ 炭化物の細孔容積分布が非常にシャープであったのは、樹脂中に存在しているイオン交換性の Ca が樹脂の炭化挙動に大きく影響を与え、細孔の形成・維持に大きく寄与しているためと考えられる。ここには示していないが、プロトン交換前の Na 型の樹脂を炭化すると、樹脂は完全に熔融し、900℃ 炭化物には細孔がほとんど存在しなかった。これらの結果から、Waste-Gel と Gel-Ca では、2 価である Ca が官能基とイオン架橋を形成しているため、炭化時に樹脂が熔融するのが抑制され、その結果細孔が形成したものと考えられる。Gel-Ca 炭化物の細孔生成の機構については次章でより詳細に検討する。

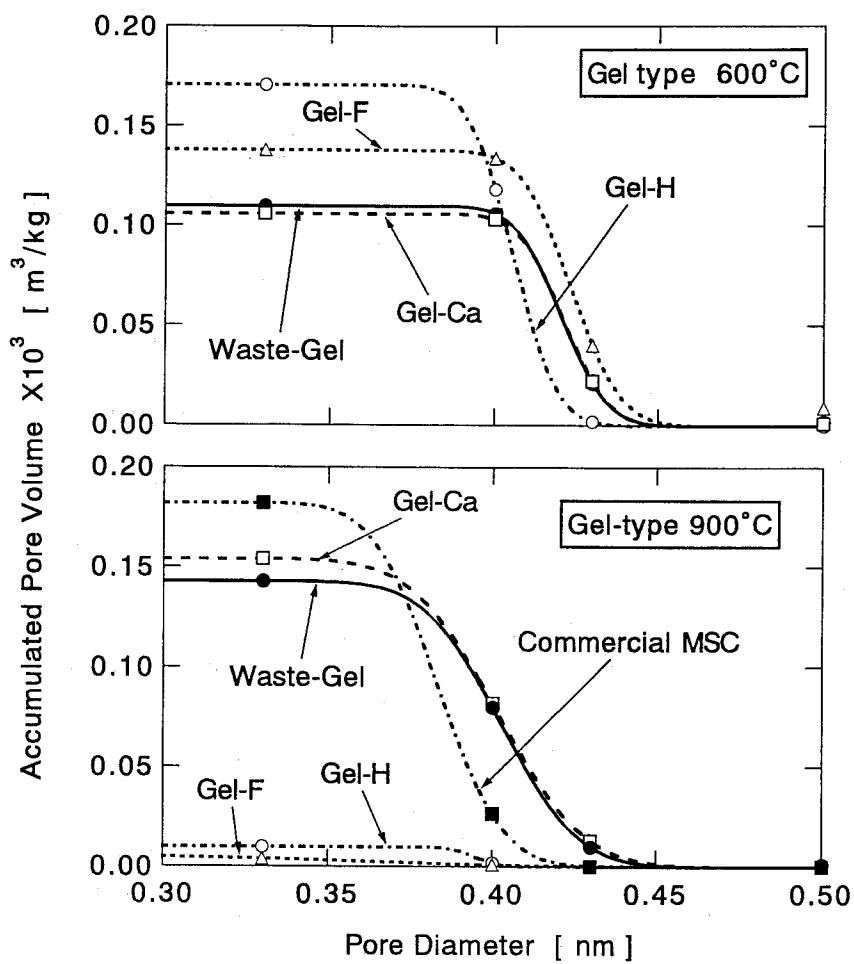


Fig. 2.6 各樹脂の600°Cおよび900°C炭化物の累積細孔容積分布（ゲル型）

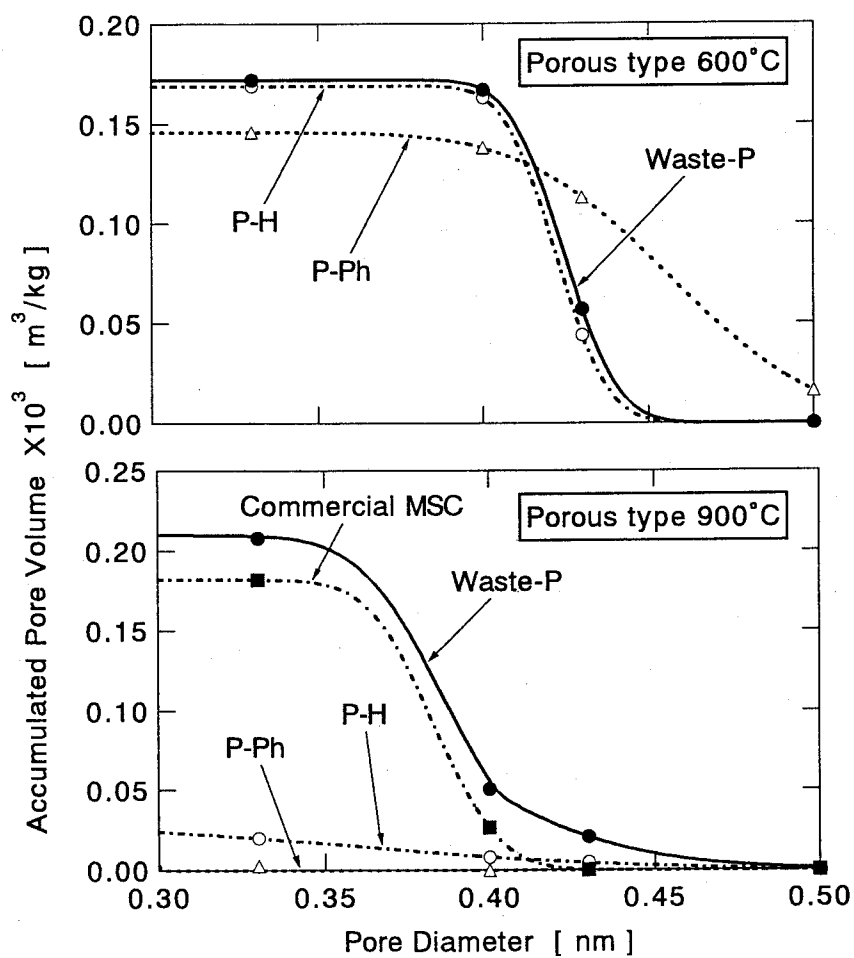


Fig. 2.7 各樹脂の600°Cおよび900°C炭化物の累積細孔容積分布（ポーラス型）

ポーラス型について見ると、炭化温度 600℃では Waste-P と P-H の炭化物はともに 0.4~0.45nm の細孔が発達し、全細孔容積も $0.17 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ でほぼ同じである。それに対し、P-Ph の炭化物はやや細孔容積が小さく、分布はブロードである。炭化温度が 900℃になると、P-H と P-Ph の炭化物の全細孔容積は非常に小さく、細孔が収縮してしまっているのに対し、Waste-P の炭化物は細孔が発達しており、 $0.21 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ の全細孔容積を持っている。細孔径分布も細孔の大部分が 0.35~0.45nm に集中しており、Commercial MSC とほぼ同等のシャープな分布である。Waste-P には Table 2.1 に示したように、3 wt%の灰分が含まれていたが、塩酸で処理して灰分を除いた試料の炭化物は Waste-P の炭化物とほぼ同じ細孔容積分布を持っていたので、灰分は細孔の形成には寄与していないといえる。ゲル型の結果と考え合わせても、吸着している有機物は樹脂を溶融させる効果はあるが、細孔の収縮を防ぐ効果はないと考えられる。熱重量変化 (Fig. 2.3) とガス分析の結果 (Fig. 2.5) から、Waste-P は 300℃付近で新樹脂と同様に官能基が分解するが、新樹脂に見られた 450℃付近の H_2O の生成ピークが見られなかった。Waste-P のイオン交換容量を測定したところ、新樹脂 (P-H) の 90%以上あり、官能基はほとんど変質していなかった。先に述べたように、元素分析値も窒素がごく少量含まれている以外は新樹脂である P-H とほぼ同じであった。このように Waste-P と P-H の構造には大きな相違がみられなかったが、Waste-P では一部の官能基が架橋しているなど P-H とはわずかに構造が異なると考えられる。そのため、Waste-P の熱分解機構は P-H のそれとは異なり、その結果として両者の炭化物の細孔構造に大きな違いが生まれたものと考えられる。

この様に、いずれの廃イオン交換樹脂炭化物の細孔径分布も平均細孔径はやや大きいものの市販の MSC である Commercial MSC と同程度のシャープな分布であり、廃イオン交換樹脂の 900℃炭化物が MSC として利用できることが期待できる。

2. 3. 6 廃イオン交換樹脂のメタンと二酸化炭素の吸着特性

Waste-Gel、Waste-P の 900℃炭化物の吸着特性の一例として、Fig. 2.8 に二酸化炭素とメタンの 25℃における吸着等温線を示す。どちらの炭化物も、二酸化炭素と比較してメタンの平衡吸着量が非常に少ないことがわかる。700mmHg での (CO_2 の吸着量) / (CH_4 の吸着量) の値は、Waste-Gel で 5.7、Waste-P で 6.1 であり、両炭化物が二酸化炭素とメタンを分離する吸着剤として利用できることを示唆している。このように、廃イオン交換樹脂から分子ふるい炭素を製造できることがわかった。

本章で使用した 2 種類の廃イオン交換樹脂の炭化物では、全細孔容積に違いはあるものの、いずれの樹脂の場合も炭化温度が 600℃では 0.40~0.45nm、900℃では 0.38~0.43nm の細孔が発達しており、均一な細孔を持つ分子ふるい炭素としての利用が期待できる。Table 2.2 に分子ふるい炭素の平均細孔径と適用できる分離系を示す⁶⁾。この表を見ると、600℃炭化物は蒸留では分離が困難な 1-ブテン/イソブチレンの分離やベンゼン/シクロヘキサンの分離用分子ふるい炭素として、900℃炭化物は二酸化炭素/メタンだけでなくプロピレン/プロパン分離用の分子ふるい炭素として利用できると考えられる。

Table 2.2 分子ふるい炭素の平均細孔径と分離に適用できる系

平均細孔径	系
0.40 nm	プロピレン/プロパン
0.41 nm	1-ブテン/iso-ブチレン
0.42 nm	ベンゼン/シクロヘキサン
0.45 nm	n-ブタン/iso-ブタン

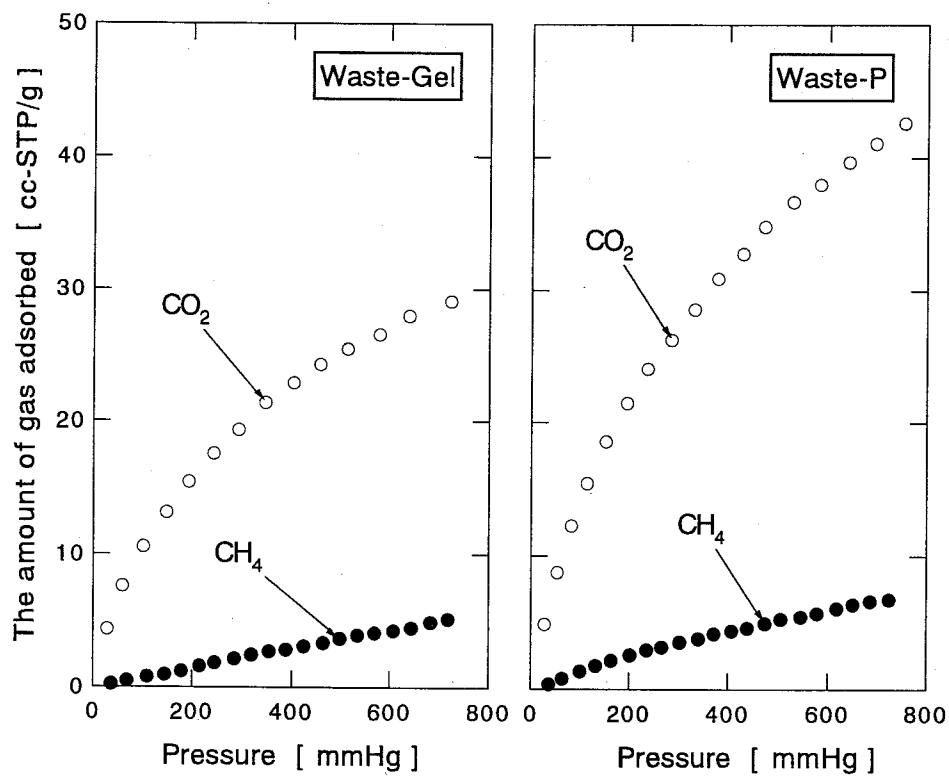


Fig. 2.8 廃イオン交換樹脂の炭化物におけるCO₂とCH₄の吸着等温線
(T_i=900°C)

2. 4 結 言

使用済みの廃イオン交換樹脂の有効利用法の一つとして、廃イオン交換樹脂から均一な細孔を持つ多孔質炭素である分子ふるい炭素を製造することを目的として種々の検討を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 糖液の精製に使用されたゲル型廃イオン交換樹脂と脱塩用純水装置に用いられたポラス型廃イオン交換樹脂を 600℃で炭化することによって 0.4～0.45nm の細孔が発達した多孔質炭素を製造することができた。この多孔質炭素は蒸留では分離が困難な 1-ブテン/イソブチレンの分離やベンゼン/シクロヘキサンの分離用分子ふるい炭素として利用できると思われた。
2. 上記の廃イオン交換樹脂を 900℃で炭化することによって、0.38～0.43nm の細孔が発達した多孔質炭素を製造することができた。この多孔質炭素のメタンと二酸化炭素の 25℃での吸着等温線を測定した結果、メタンと比較して二酸化炭素は非常に多く吸着し、CH₄-CO₂ 分離用の分子ふるい炭素として利用できる。
3. 廃イオン交換樹脂の炭化物は、もとの球形を保っていた上に非常に硬かった。そのため廃イオン交換樹脂の炭化物は、造粒をせずにそのまま吸着剤として利用できるという工業的なメリットも持ち合わせている。
4. 廃イオン交換樹脂の炭化挙動を検討した結果、糖液の精製に使用されたゲル型廃イオン交換樹脂においては、2価であるカルシウムイオンが廃イオン交換樹脂中の官能基とイオン架橋を形成しているために炭化時に樹脂が溶融するのが抑制され、その結果細孔が形成したものと考えられた。

【この章で用いた略号・記号一覧】

Waste-Gel	ゲル型廃イオン交換樹脂
Waste-P	ポーラス型廃イオン交換樹脂
Gel-H	ゲル型イオン交換樹脂 (H ⁺ 型)
P-H	ポーラス型イオン交換樹脂 (H ⁺ 型)
Gel-Ca	ゲル型イオン交換樹脂 (Ca ²⁺ 型)
Gel-F	果糖を吸着させたゲル型イオン交換樹脂
P-Ph	フェノールを吸着させたポーラス型イオン交換樹脂

【引用文献】

- 1) 本多一秀, 瀬能 衛, 落合康伸, 柴田彰久, 野崎誠夫, 第4回廃棄物学会講演論文集 285 (1993)
- 2) 山本 桂, 特開昭 49-53594 (1974)
- 3) 原田紘一, 村上喜昭, 特公昭 58-13488 (1983)
- 4) T.G. Lamond, J.E. Metcalfe, III and P.L. Walker Jr., *Carbon*, **3**, 59 (1965)
- 5) V.A. Astakhov, M.M. Dubinin and P.G. Romankov, *Theor. Osn. Khim.* **3**, 292 (1969)
- 6) 三浦孝一, 林 順一, 堂元拓哉, 橋本健治, 化学工学論文集, **19**, 1006 (1993)

第3章 ピラー効果を利用した多孔質炭素内の細孔形成の制御

3.1 緒言

前章では、廃イオン交換樹脂から炭化という簡便な方法のみでMSCを製造することに成功し、樹脂中のカルシウムイオンが均一な細孔を形成させるのに重要な役割を持っていることを明らかにした。このことは、イオン交換樹脂中のカチオンを利用して細孔の大きさを制御できる可能性があることを示唆している。イオン交換樹脂は構造が既知であり、カチオン種やその量を容易に変えることができるので、この方法は"MSCを合成する"ための一つのステップになると期待できる。

そこで本章では、MSCの新しい製造法としてイオン交換樹脂を種々のカチオンでイオン交換して炭化する方法を提案し、交換するカチオン種とその量が炭化後の樹脂の細孔構造に与える影響を明らかにすることを目的とした。また、炭化挙動を詳細に検討することにより、細孔形成に果たすカチオンの役割の解明を試みた。

3.2 実験

本章における実験スキームをFig. 3.1に示す。

3.2.1 イオン交換樹脂の調製

原料のイオン交換樹脂として、前章で用いたスルホン基をイオン交換基として持つゲル型の陽イオン交換樹脂（三菱化学製、ダイヤイオンSK-1B）を用いた。この樹脂はカチオンが Na^+ の形で市販されているので、まずNa型の樹脂をイオン交換カラム（内径：12mm、長さ：200mm）に充填し、 1mol/dm^3 のHClを $0.5\text{ cm}^3/\text{min}$ で200ml流通させ、H型の樹脂を調製した。この樹脂を酸化分解装置（Hach, Digesdhal

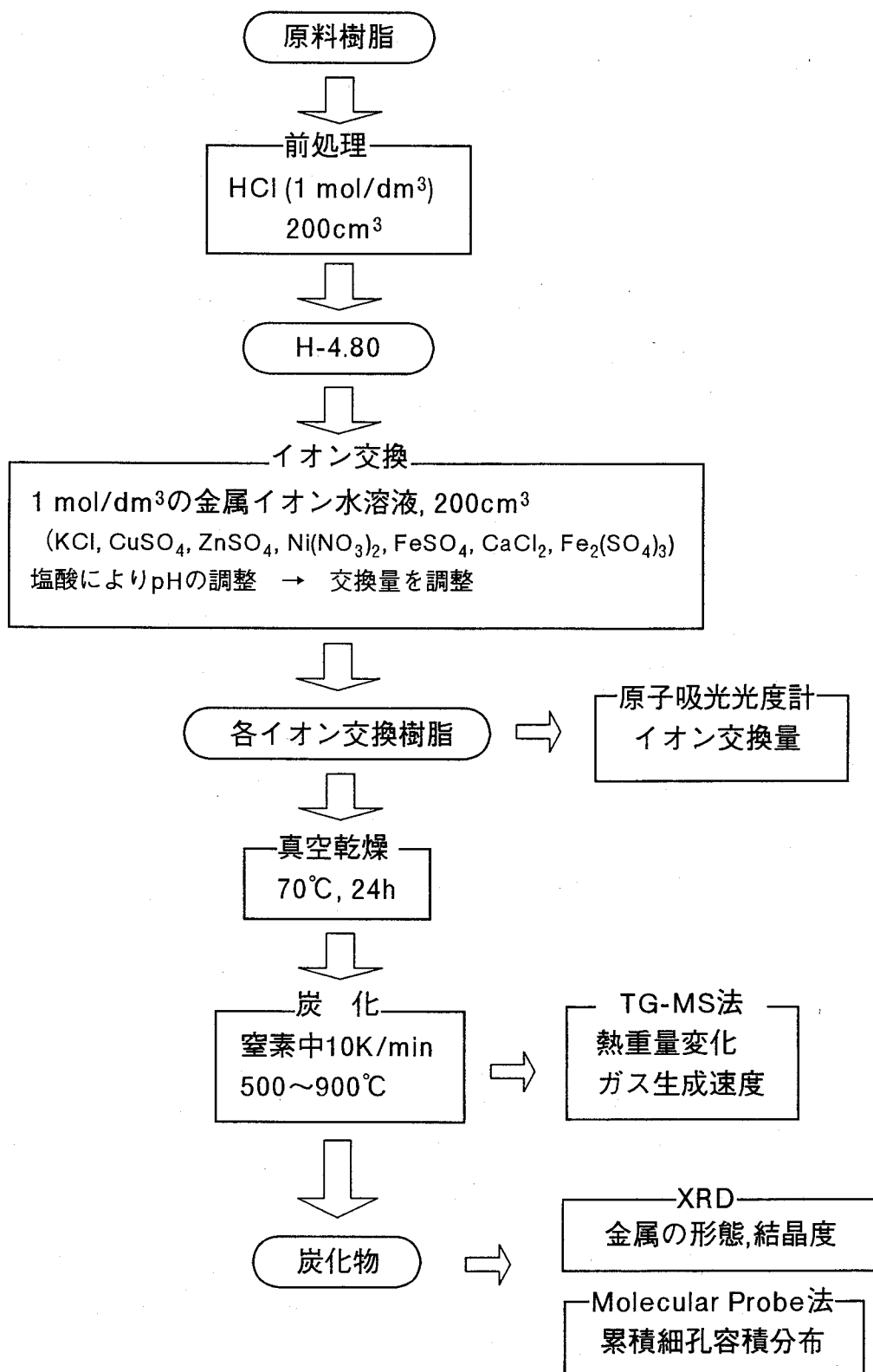


Fig. 3.1 実験フロー

Model 23130-20) を用いて酸化・溶解させ、溶液中に含まれる Na の量を定量したところ、この操作によりほぼ全ての官能基が Na⁺から H⁺に交換されていることが確認できた。次に、この H 型の樹脂を各種カチオン (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺) を含む水溶液 (1mol/dm³) でイオン交換を行った。イオン交換後の樹脂は 100 cm³ の純水で洗浄し、70℃で 24h 真空乾燥してから実験に用いた。カチオンの交換量はイオン交換を行う際に水溶液の pH を HCl で調節することにより変化させた。カチオンの交換量は、樹脂を酸化分解装置を用いて酸化・溶解させ、得られた水溶液に含まれるカチオンの濃度から算出した。なお、水溶液中のカチオンの濃度は原子吸光光度計 (島津製作所, AA-660) で定量した。イオン交換樹脂に含まれるイオン交換基の量は、NaOH で処理した樹脂の Na の含有量から決定したが、H 型基準で 4.80 mol/kg-dry resin であった。なお、試料名は Na-4.80 や Cu-1.95 のように交換したカチオンの種類の後に交換量 (mol/kg) を付して表した。

3. 3. 2 炭 化

樹脂の炭化は、前章と同じ横型式炭化炉を用いて窒素雰囲気中で行った。温度プロフィールは、室温より 10K/min で最終温度 T_f(500~900℃)まで昇温し、そこで 10min 温度を保持した。その後、反応管は迅速に冷却して炭化物を得た。

樹脂の炭化挙動を検討するために、熱重量測定装置 (島津製作所, TGA-50) に質量分析計 (島津製作所, GCMS-QP2000) を直結し、炭化に伴う重量の変化と生成したガスを連続的に分析した。ガス分析については、質量分析計において m/z=15, 18, 28, 44, 34, 60, 64 の信号がそれぞれ CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂S, COS, SO₂ の濃度に相当するとして定量的に分析した。

3. 3. 3 炭化樹脂のキャラクタリゼーション

炭化物は、細孔分布を測定するとともに含有金属の形態を X 線回折（島津製作所, XD-610）によって検討した。細孔径分布は、第 1 章で用いた Molecular Probe 法によって 0.33nm、0.40nm、0.43nm、0.50nm 以上の細孔径を持つ細孔の全容積を求め、それを細孔径に対してプロットして累積細孔容積分布の形で表した。

X 線回折は、管球に Cu を用いて、管電圧 30kV、管電流 30mA で測定した。結晶子の大きさ L は、回折角と回折線の半値幅を用いて次に示す Scherrer の式¹⁾より算出した。

$$L=K\cdot\lambda/(B\cdot\cos\theta)$$

K：形状因子 (=1)

λ ：X 線の波長 (=0.154nm)

B：半値幅 [rad]

θ ：回折角

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 交換カチオン種が炭化後の樹脂の細孔分布に及ぼす影響

Fig. 3.2 に 900℃で炭化した樹脂の累積細孔容積分布を示す。累積細孔容積分布は、炭化物中に含まれるカチオンを除いた基準で表した。炭化物の累積細孔容積分布は交換するカチオン種によって大きく異なっている。まず全細孔容積（細孔径が 0.33nm 以上の細孔容積）について見ると、一価のカチオンで交換した樹脂の炭化物が $0.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 以下であるのに対し、二価及び三価のカチオンで交換した樹脂の炭化物は $0.14 \sim 0.19 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ であり細孔が発達している。平均細孔径についても交換するカチオン種で大きく異なり、0.38 nm の Ca-2.17 から 0.45nm の Zn-1.65 まで変化している。また Zn-1.65 の細孔が比較的ブロードに分布しているのに対し、Ni-1.82 と Cu-1.95 の細孔は、ほぼ細孔径が 0.42nm のあたりに集中しており、均一な細孔を

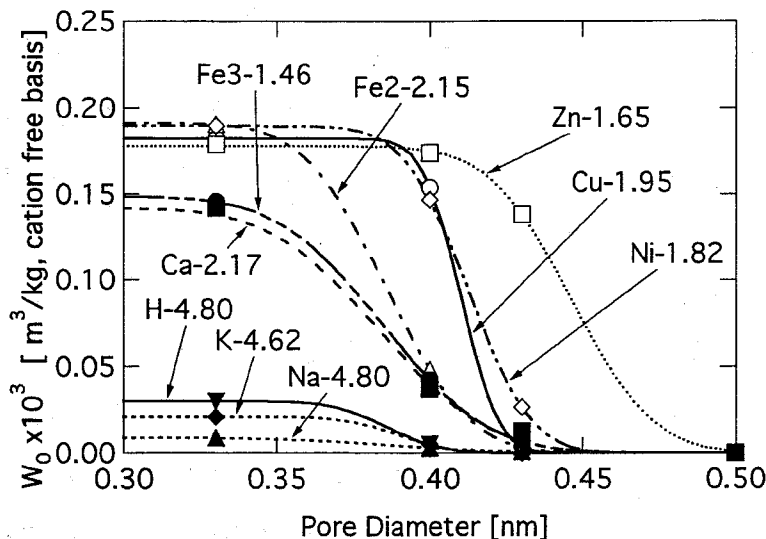


Fig. 3.2 各種カチオンでイオン交換した樹脂の 900℃炭化物の累積細孔容積分布

有しているといえる。このように交換するカチオン種を変えることで、炭化物の細孔径を制御できることがわかった。

炭化物の性状を比較すると、一価のカチオンで交換した樹脂の炭化物は、完全に溶融していたり、形を保っていても脆いものであったのに対し、二価および三価のカチオンで交換した樹脂の炭化物は球状を保っていた上に、非常に硬い粒子であった。これは、二価および三価のカチオンで交換した樹脂が、完全に固相炭化したことを示している。炭化物を吸着剤や触媒として利用する場合、その形と堅さは非常に重要なファクターであり、先の事実から、二価および三価のカチオンで交換した樹脂の炭化物は、使用の際に造粒する必要がなく、摩砕も少ないと考えられる。このことから、これらの炭化物は工業的に利用する上でもメリットが大きいといえる。

3. 3. 2 カチオンの交換量と炭化温度が炭化物の累積細孔容積分布に与える影響

Fig. 3.3 に Ni^{2+} で交換した樹脂の炭化物について、カチオンの交換量と炭化温度が炭化物の累積細孔容積分布に与える影響を示す。累積細孔容積分布は、先と同様に炭化物中に含まれる金属分を除いて表した。炭化温度が 500°C の場合、Ni-0.87 と Ni-1.46 の炭化物の細孔径は $0.40\sim 0.43\text{nm}$ に集中しているのに対し、最も交換量の多かった Ni-1.82 の炭化物の細孔は小さく、細孔径は $0.35\sim 0.40\text{nm}$ である。全細孔容積は、どの試料についても $0.15\sim 0.2\times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ 程度であり、交換量に対して大きな差は見られない。炭化温度が 700°C になると、Ni-0.87 の炭化物の全細孔容積は非常に小さく、細孔が収縮したためにほとんど失われている。Ni-1.46 の炭化物についても細孔径は $0.37\sim 0.40\text{nm}$ であり、これら二つの試料は炭化温度が 500°C から 700°C になると細孔が収縮していることを示している。それに対し、Ni-1.86 の細孔は、細孔径が $0.40\sim 0.43\text{nm}$ に集中しており、炭化温度が 500°C の試料よりも細孔が大きくなっている。炭化温度が 900°C になると、Ni-1.46 の炭化物も細孔が収縮してほとんど失

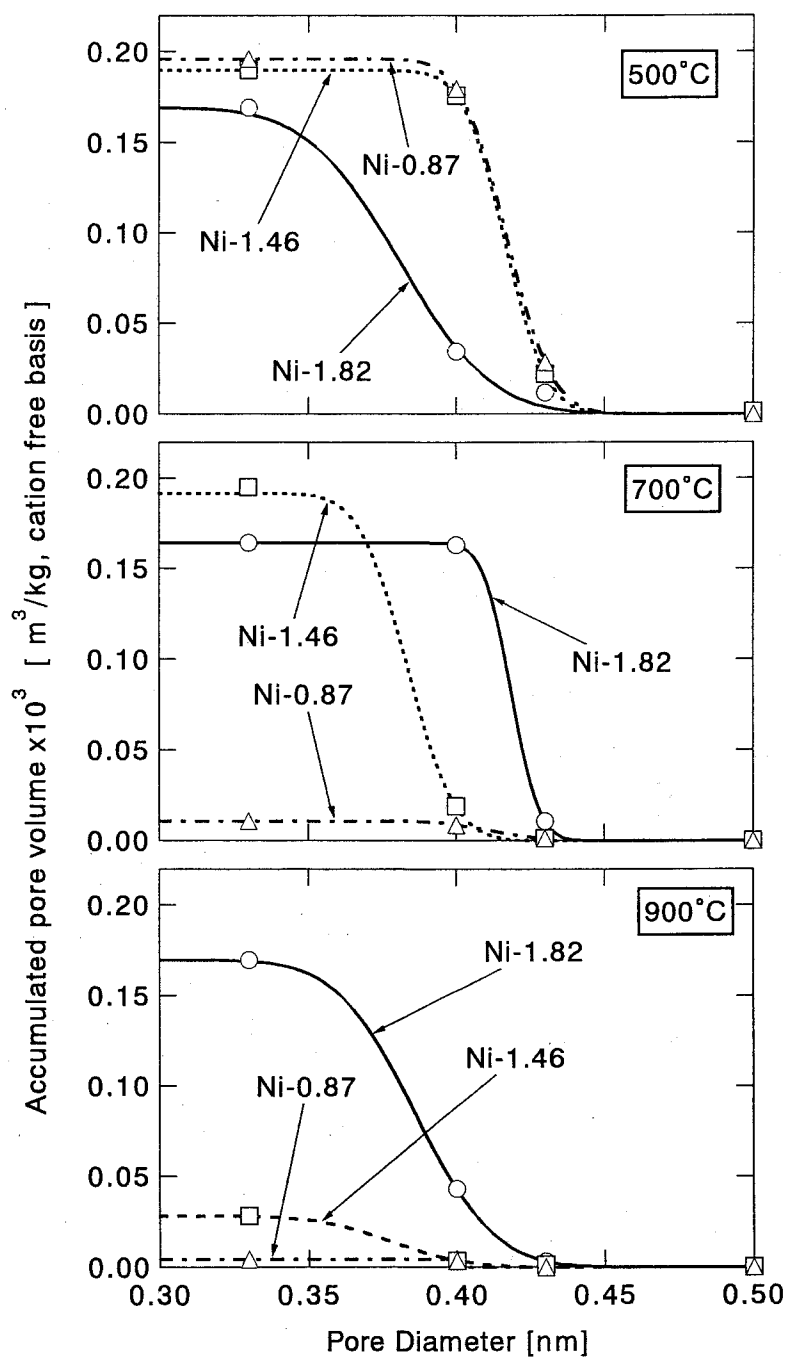


Fig. 3.3 Ni^{2+} の交換量と炭化温度が樹脂の炭化物の累積細孔容積分布に及ぼす影響

われており、われており、Ni-1.82 の炭化物においても累積細孔容積分布は細孔径が小さい方にシフトしている。熱処理によってもグラファイト構造があまり発達しない難黒鉛化性炭素は、ある温度までは炭化温度が上昇するとともに細孔が発達し、細孔容積が大きくなるが、さらに炭化温度が上昇すると熱収縮し、細孔が収縮してしまうことはよく知られている。先の結果は明らかにカチオンの交換量が増加すると、炭化物が熱収縮にくい構造になることを示している。このような傾向は、他の全ての二価および三価のカチオンで交換した樹脂に見られた。このように、カチオンの交換量と炭化温度を変化させても炭化物の細孔の大きさを制御できることがわかった。

3. 3. 3 交換カチオン種が樹脂の炭化挙動に与える影響

交換するカチオン種が樹脂の炭化挙動に与える影響を検討するために樹脂の炭化に伴う重量の変化とガスの生成速度を連続的に測定した。Fig. 3.4 に炭化に伴う樹脂

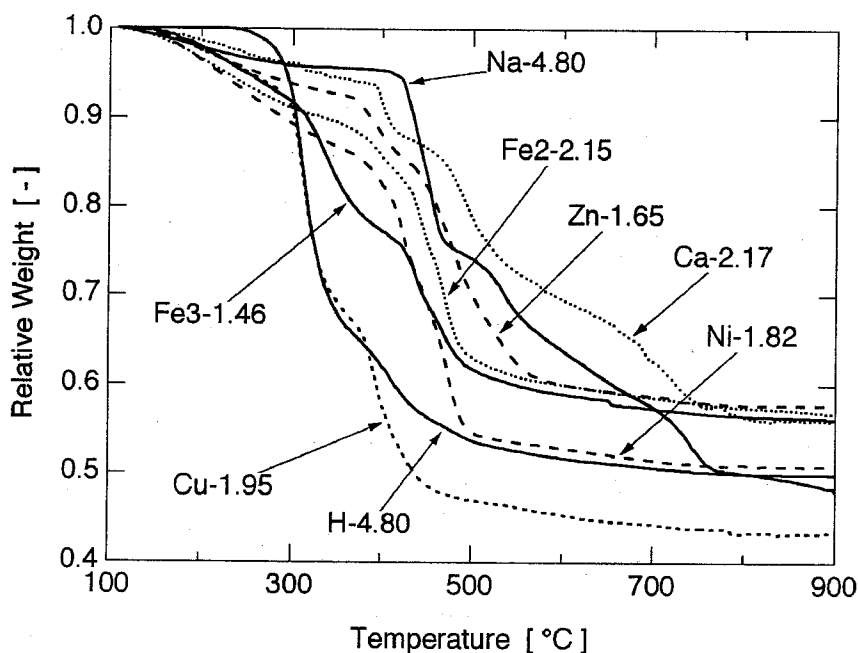


Fig. 3.4 各種カチオンで交換した樹脂の炭化に伴う重量変化

の重量変化を示す。樹脂の重量はカチオンの重量を除いた基準で表した。樹脂の熱重量変化は、累積細孔容積分布と同様にカチオンの種類で大きく異なっている。H-4.80 と Cu-1.95 は 300℃付近で大きく重量が減少しているのに対し、他のカチオンで交換した樹脂はさらに高い温度で重量が顕著に減少している。しかも重量変化が顕著な温度域も交換カチオン種によって大きく異なっている。重量減少プロファイルについては、Ni-1.82 が一段階的に減少しているのに対し、H-4.80 と Cu-1.95、Fe3-1.46 は二段階的に、Na-4.80 と Ca-2.17 はさらに多段階的に減少しており、交換するカチオンの種類により、単に熱分解温度がシフトしているだけでなく熱分解のメカニズムも大きく異なっていることを示している。900℃における固体収率も 0.42 の Cu-1.95 から 0.60 の Zn-1.65 まで交換カチオン種によって幅広く変化している。このように、樹脂の分解挙動も交換カチオン種によって大きく異なることが明らかになった。

Fig. 3.5 と Fig. 3.6 では、H-4.80 と Ni-1.82 について、炭化に伴う樹脂の重量変化とガスの生成速度を比較した。いずれの試料でも主生成ガスは H_2O と SO_2 であり、それらのガスの生成挙動は交換するカチオン種で明らかに大きく異なっている。H-4.80 では 250℃付近から H_2O と SO_2 の生成が顕著になり、ともに 300℃で生成速度に極大値が現れている。この温度域は、H-4.80 の一段階目の重量減少の温度域と一致している。イオン交換樹脂の構造を考えると、酸素はスルホン基にしか含まれていないので、これらのガスはともにスルホン基の分解によって生成したものである。生成速度と生成量を考えると、スルホン基の分解によってほぼ等モルの H_2O と SO_2 が生成し、ほぼすべてのスルホン基が分解したと考えられる。Ni-1.82 では非常に多くの H_2O を生成しており、 H_2O の総生成量に含まれる酸素量は樹脂中のスルホン基に含まれている酸素量よりもはるかに多い。よって、70℃の真空乾燥ではカチオンに水和していた H_2O を全て除去できず、炭化時にカチオンに水和していた H_2O が脱離していると考えられる。 H_2O の生成プロファイルを見ると、250℃付近で生成ピークを持った後に徐々に生成速度が減少し、 SO_2 が生成し始める 350℃付近から再び増加している。

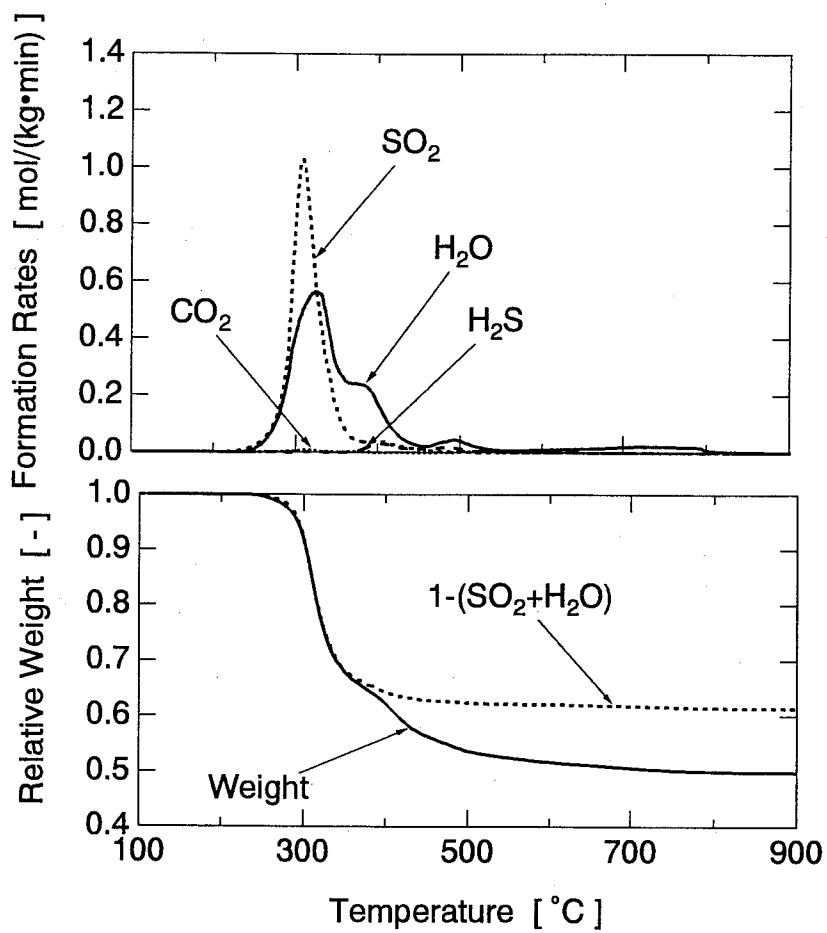


Fig. 3.5 ガスの生成速度と H_2O と SO_2 が重量減少に及ぼす影響
(H-4.80)

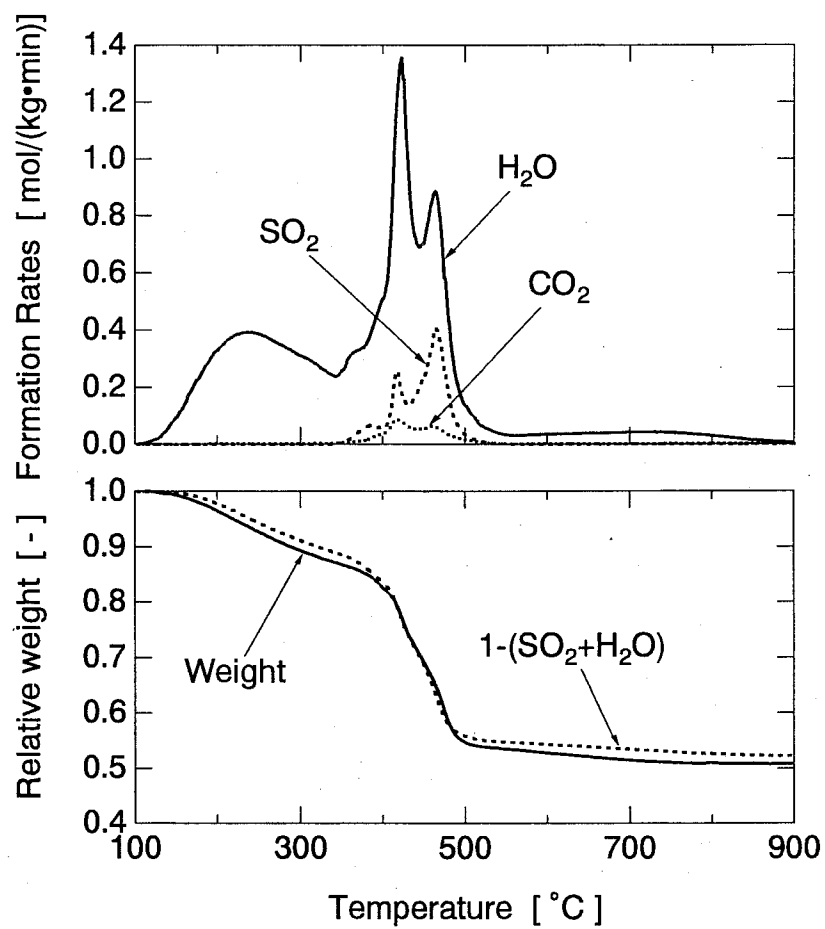


Fig. 3.6 ガスの生成速度と H_2O と SO_2 が重量減少に及ぼす影響
(Ni-1.82)

先の結果とも考え合わせると、スルホン基の分解には SO_2 の生成を伴うと考えられるので、 350°C 以下で生成している H_2O は、カチオンに水和していた H_2O が脱離したものであると考えられる。 SO_2 の生成ピークの温度を見ると、Ni-1.82 の SO_2 の生成ピークの温度は H-4.80 の SO_2 のものよりも高く、 Ni^{2+} に交換されたスルホン基の方が H^+ のスルホン基よりも高温で分解するといえる。さらに Ni-1.82 は H-4.80 と比較して SO_2 の生成が大きく抑制されているのが特徴的である。他の含硫黄化合物である H_2S や COS 、チオフェンなどの生成量は SO_2 と比較して無視できるほど少なかったため、Ni-1.82 の炭化物には硫黄が多量に残存していると考えられる。

次に、スルホン基の分解生成物である SO_2 と H_2O の生成が樹脂の重量減少に対してどれほどの割合を占めているかを検討するために、 SO_2 と H_2O の生成によって減少した重量 ($1-(\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O})$) を Fig. 3.5 と Fig. 3.6 の下図に重量変化曲線とともに示した。H-4.80 の場合、 350°C 以下では重量変化曲線と $1-(\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O})$ がほぼ一致しており、この温度域ではスルホン基の分解のみが重量減少に寄与していることがわかった。先に述べたように、この時に生成した H_2O と SO_2 の酸素と硫黄の収支からほぼ全てのスルホン基が分解し、 H_2O と SO_2 が生成していると考えられた。 350°C 以上では重量は徐々に減少しているが H_2O と SO_2 はほとんど生成していないため、 $1-(\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O})$ はほぼ一定である。 $350\sim 900^\circ\text{C}$ での重量減少は 0.1kg/kg にもなるが、この温度域で生成した液状成分を質量分析計で分析したところ、ポリスチレン鎖の分解生成物であるベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物であることがわかった。一方、Ni-1.82 については、重量変化曲線と $1-(\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O})$ は 500°C 程度まではほぼ一致しており、 900°C においても両者にほとんど差が見られない。Ni-1.82 においてもポリスチレン鎖は分解していると考えられるが、分解機構が異なるために H-4.80 とは異なり、ベンゼンやトルエンなどの揮発分の生成がほとんどないことがわかった。

Fig. 3.5 と Fig. 3.6 を比較すれば明らかなように、H-4.80 と Ni-1.82 の炭化挙動で最も大きく異なる点は、 SO_2 の生成挙動である。Ni-1.82 の場合は H-4.80 と比較して、

SO₂の生成が大きく抑制されており、先に述べた様に非常に多くの硫黄が炭化物中に残存していることを示している。そこで、Fig. 3.7に種々のカチオンで交換した樹脂についてSO₂の生成速度を比較した。SO₂の生成挙動も交換するカチオン種によって大きく異なっている。重量変化曲線を見ると、H-4.80とCu-1.95は比較的類似していたが、SO₂の生成ピークを見ると、H-4.80では300℃付近に生成ピークが存在しているだけであるが、Cu-1.95では300℃付近と400℃付近にも生成ピークが存在し、明らかにスルホン基の分解機構が異なっていることを示している。その他の試料については、SO₂の生成ピークはH-4.80よりも高温域に存在し、生成プロファイルも交換カチオン種で大きく異なっているが、SO₂の生成速度のピーク温度は、全ての樹脂について重量減少速度のピーク温度と一致している。SO₂の生成量についても交換カチオン種に大きく依存しており、Cu-1.95以外はH-4.80と比較して大きくSO₂の生成が抑制されているものの、いずれの試料においても炭化中にH₂O、SO₂、CO₂として生成した酸素の量から計算してほぼ全てのスルホン基は分解していると判断できた。H₂SやCOS、チオフエンなどの含硫黄化合物の生成は、いずれに試料でもSO₂と比較して無視できるほど少なかったので、SO₂の生成速度から炭化物中に残存している硫黄の量を計算することができる。

Fig. 3.8に900℃炭化物中における硫黄の残存量を黒いバーで示す。樹脂中に含まれていたカチオンの量と炭化収率から計算した900℃炭化物中のカチオンの量もFig. 3.8中の白いバーで示した。この図を見ると、Cu-1.95を除いて非常に多くの硫黄が炭化物中に残存していることがわかる。例えばCa-2.17の場合、原料樹脂の97%の硫黄が900℃炭化物に残存しており、硫黄の含有量は実に27wt%にもなる。このように炭化物に残存している硫黄は、Cu-1.95を除いていずれも炭化物中に存在しているカチオンよりも多い。金属硫化物における金属と硫黄の比は1以上(M_xSにおいてx>1)であるので、この結果は、非常に多くの硫黄が硫化物以外の形で存在していることを示している。これらの硫黄は、おそらくチオフエンなどの有機硫黄の形で存在してい

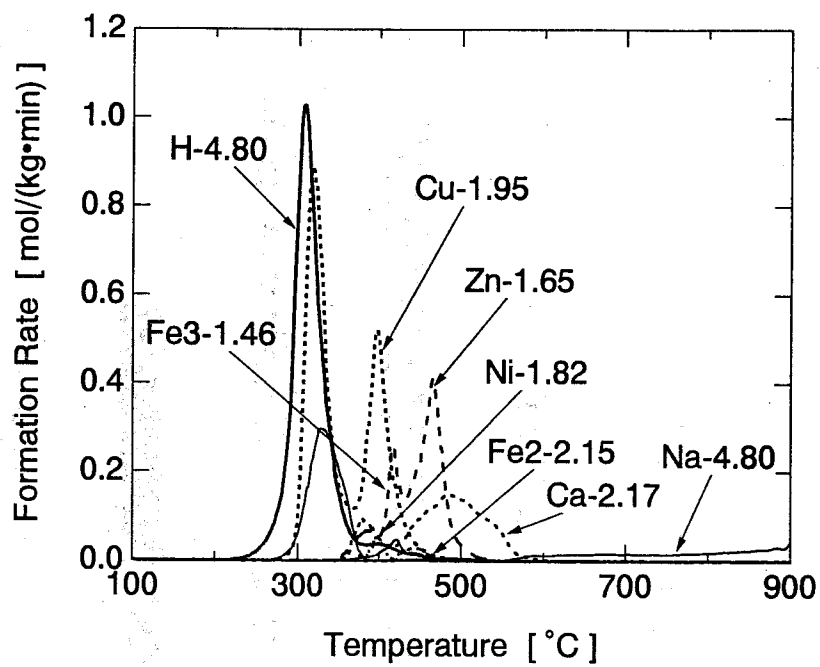


Fig. 3.7 各樹脂の炭化に伴う SO_2 の生成速度の比較

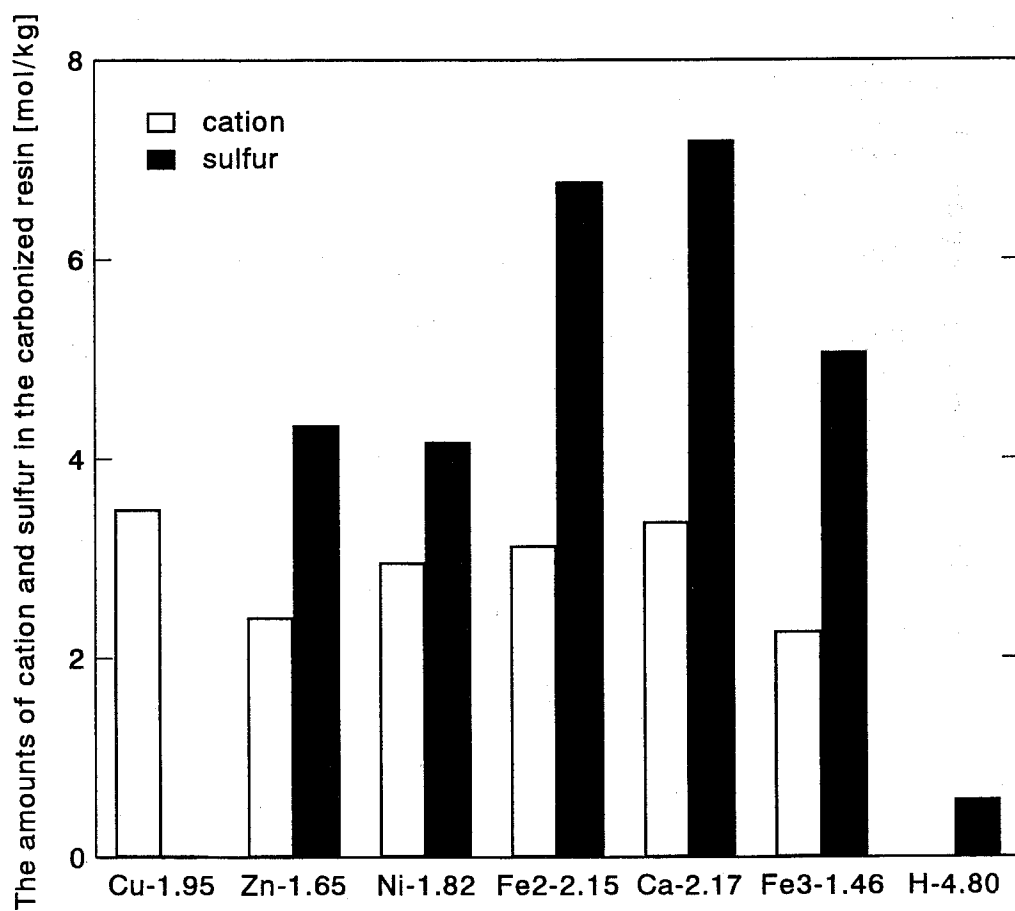


Fig. 3.8 900℃炭化物中に残存する硫黄とカチオンの量

ると考えられる。硫黄は、半導体の性質も持っているため、このように硫黄を多量に含んでいる炭素は、通常の炭素とは電氣的性質や表面特性が全く異なっていると期待できる。

3. 3. 4 炭化物中の金属の形態

炭化物中の金属の形態を検討するために炭化物の X 線回折パターンを測定した。Fig. 3.9 に各樹脂を 900℃で炭化した試料の X 線回折パターンを示す。Zn-1.65、Ca-2.17、Ni-1.82 については、金属は硫化物で存在していることがわかったが、硫化物のピークの強度と半値幅は試料によって大きく異なっており、結晶化度に大きな違いがあることを示している。また、Cu-1.95 については金属の鋭いピークが見られた。Scherre の式より算出した Cu、Ni₃S₂、CaS、ZnS の結晶子径は、それぞれ 19nm、8nm、5nm、9nm であり、特に Cu の結晶が発達している。

グラファイト構造由来のピークを見ると、H-4.80 については、難黒鉛化性炭素に特徴的な(002)面と(10)面のブロードなピークが見られるが、他の試料ではそのようなピークは見られない。H-4.80 に見られるブロードなピークは、難黒鉛化性炭素に見られる典型的なピークであり、グラファイト構造の結晶が非常に小さいことに由来している。二価および三価のカチオンで交換した樹脂の炭化物にはこのようなブロードなピークが全く見られないことから、二価および三価のカチオンは、炭化中にグラファイト構造が発達するのを防ぐ働きがあるといえる。原料樹脂の構造を考えると、二価および三価のカチオンは複数のスルホン基とイオン架橋をしているため、炭化中に芳香環同士が縮合するのを防いでいると考えられる。

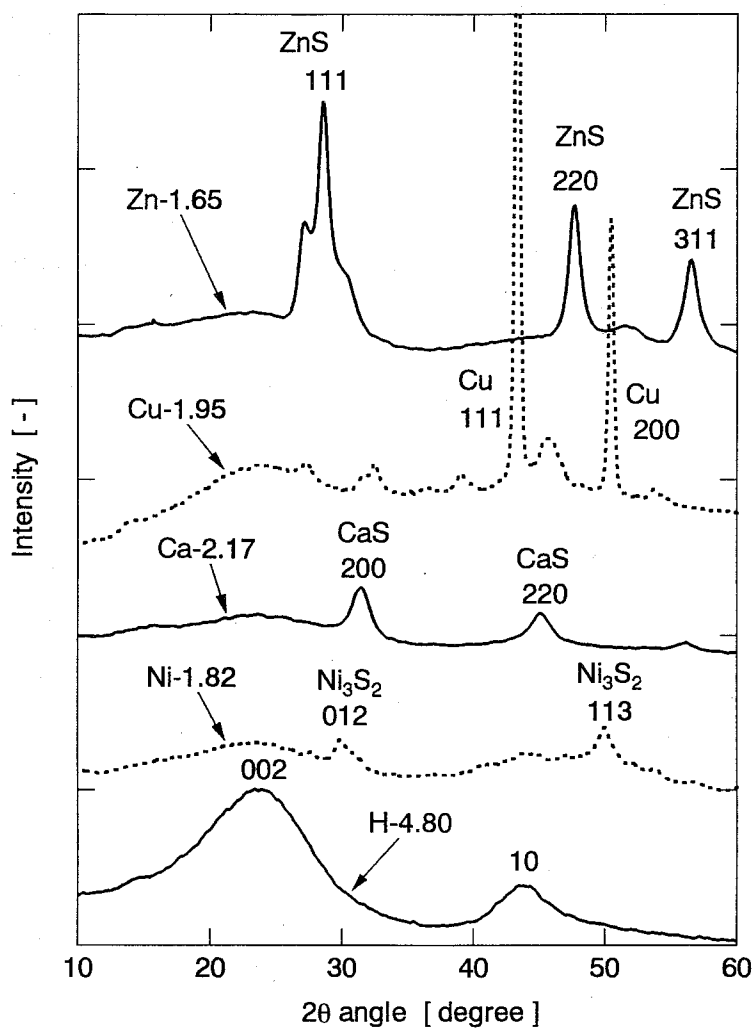


Fig. 3.9 各樹脂の900°C炭化物のX線回折パターン

3. 3. 5 細孔形成におけるカチオンの役割

これまでに得られた知見を要約すると、二価および三価のカチオンは樹脂の炭化挙動、特にスルホン基の熱分解挙動に大きな影響を与え、金属や硫化物の形で炭化物中に残存し、炭化物の細孔の収縮を防ぐ効果を持つ。炭化物中では、グラファイト構造が全く発達していなかった事を考慮すると、カチオンが炭化物中で一種の pillar のような役割をして細孔を形成させ、収縮するのを防いでいると考えられる。

Fig. 3.10 に H-4.80 と Zn-1.65 においてどのように分解が進行して炭化物ができるのかを模式的に示した。H-4.80 のイオン交換基は全て $-\text{SO}_3\text{H}$ で、 350°C 付近で分解して H_2O と SO_2 を生成する。スルホン基が分解した後の構造はポリスチレンであり、熱収縮しやすい構造であるといえる。そのため 900°C で炭化すると、細孔が収縮してしまってほとんど細孔が存在しなくなってしまう。一方、Zn-1.65 では Zn^{2+} が二価であるので、複数のスルホン基とイオン架橋を形成する。これらに架橋結合は、ランダムで、三次元的に形成されていると考えられる。炭化中にこれらのスルホン基は分解するが、Zn や硫黄は炭化物中に残存する。これら Zn や硫黄がグラファイト構造が発達するのを防ぎ、pillar となって細孔を形成させているものと考えられる。

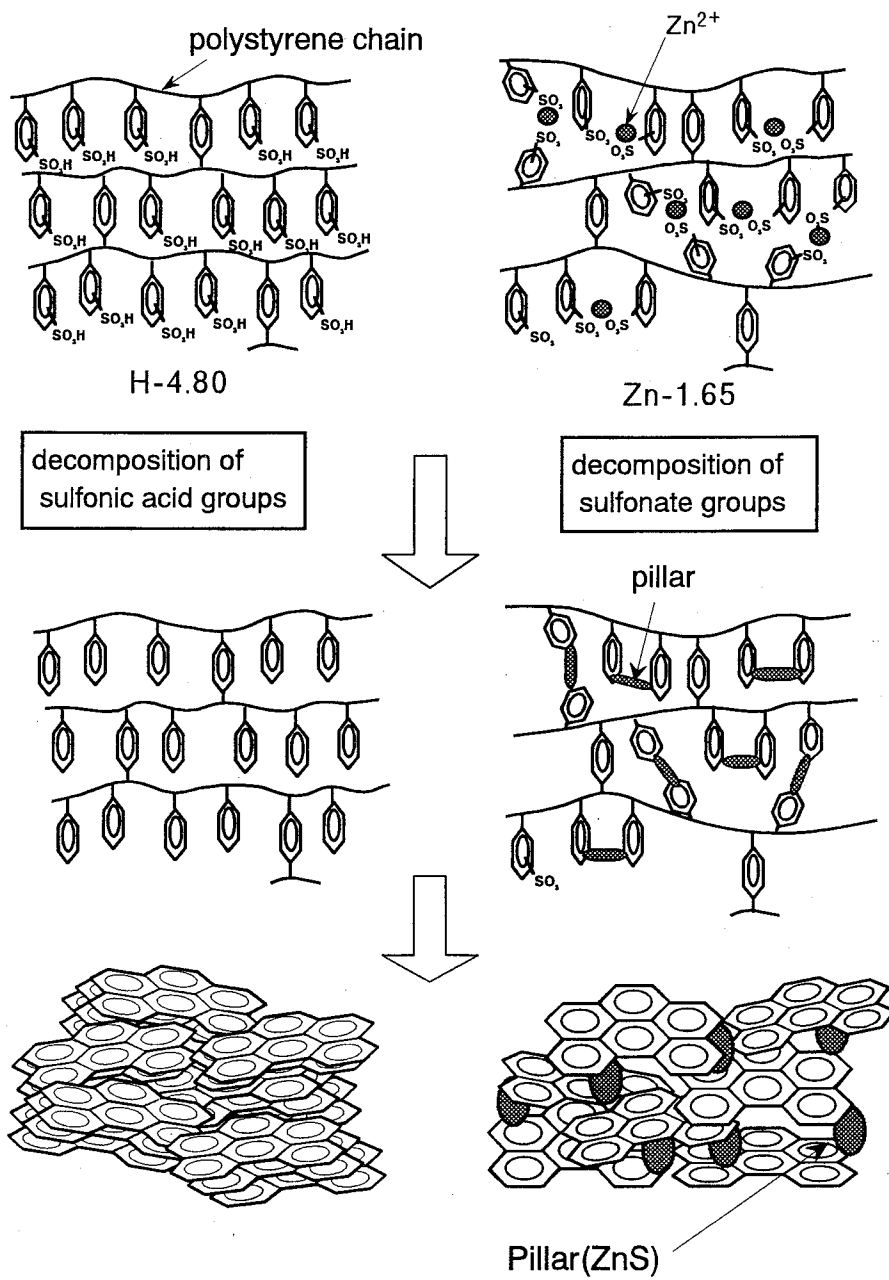


Fig. 3.10 H-4.80とZn-1.65の炭化に伴う細孔形成過程の模式図

3. 4 結 言

分子ふるい炭素の新しい製造法として、イオン交換樹脂を種々のカチオンで交換してから炭化する方法を検討した結果、以下の知見が得られた。

1. イオン交換樹脂に交換するカチオン種は、樹脂の炭化物の細孔構造に大きな影響を与えた。一価のカチオンで交換した樹脂の炭化物は熱収縮しやすく、炭化温度 900℃ではほとんどの細孔がつぶれてしまっていたのに対し、二価及び三価のカチオンで交換した樹脂は 900℃で炭化しても 0.33~050nm の細孔が発達した多孔質炭素であった。
2. イオン交換樹脂に交換する二価及び三価のカチオンの種類を変えることにより、樹脂の炭化物の平均細孔径を 0.35~0.45nm の範囲で変化させることができた。これらの結果から、イオン交換樹脂に交換するカチオン種を変えて炭化する方法は、細孔構造を制御する一つの方法になりうると考えられた。
3. イオン交換樹脂の炭化挙動を詳細に検討したところ、交換するカチオン種はイオン交換基であるスルホン基とポリスチレン鎖の分解挙動に大きな影響を与えた。二価及び三価のカチオンは、樹脂中でスルホン基とイオン架橋を形成し、より高温でスルホン基を分解させるとともに、 Cu^{2+} を除いて多量の硫黄を炭化物中に残存させる。さらに、これらのカチオンは樹脂の炭化物がグラファイト化するのを抑制する効果も持つ。
4. 先の事実とイオン交換樹脂の構造を考慮に入れると、二価及び三価のカチオンで交換した樹脂の炭化物では、炭化物中に残存した金属化合物や硫黄が一種の pillar を形成し、炭化中に熱収縮によって細孔がつぶれるのを防いでいると推定できた。

【この章で用いた略号・記号一覧】

T_f	炭化温度 [°C]	L	結晶子の大きさ [nm]
K	形状因子 (= 1)	λ	X 線の波長 (=0.154nm)
B	半値幅 [rad]	W_0	極限吸着容積 [m ³ /kg]

【イオン交換樹脂の試料名称】

交換カチオン種－交換カチオン量 (mol/kg)

交換カチオン量は、H 型樹脂基準で表す。

例) Ni-1.82

Ni²⁺で交換したイオン交換樹脂で、交換量が 1.82mol/kg (他は H⁺)

【引用文献】

- 1) P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, 1918, 2, 98

第Ⅱ編

活性炭素繊維の高密度化法の開発と電極材への応用

第4章 ピッチ系炭素繊維の不融化反応の解析

4. 1 緒 言

ピッチ系炭素繊維の不融化反応については、これまでに数多くの研究がなされている。White と Seaffer は、不融化繊維の半径方向の酸素濃度を測定した¹⁾。Stevens と Diefendorf は不融化反応中の重量変化を測定し、不融化に必要な重量増加率を求めた²⁾。米本らは等温操作における不融化反応をシミュレートし、繊維内での酸素の有効拡散係数と不融化反応の反応速度定数を決定した³⁾。持田らは、EPMA とイオン化質量分析計を用いて不融化後の繊維の半径方向の酸素濃度の分布を測定し、不融化条件と酸素濃度分布との関係を明らかにしている^{4) 5)}。このように精力的に研究されているにもかかわらず、不融化の反応機構はまだ十分には理解されておらず、経験的に操作条件が決定されているのが現状である。

不融化の機構としては、酸化によって繊維内に含酸素官能基が導入され、それが架橋結合を形成するサイトになると考えられている。そのため、不融化の程度は不融化反応中に生成した含酸素官能基の量と密接な関係を持つと考えられる。しかしながら、不融化は酸化反応であるので、酸素が繊維内に取り込まれる（化学吸着する）とともに H_2O や CO 、 CO_2 などのガスの生成も伴う⁶⁾ ため、単に重量変化のみでは化学吸着した酸素を定量的に求めることはできない。また、気相中の酸素の濃度変化も非常に小さいために、消費された酸素量を精度よく測定することが困難であった。このようなことから不融化中に取り込まれる酸素の量は非常に重要であるにもかかわらず、これまでは精度よく求められていなかった。

そこで本研究では、不融化反応中の重量変化を熱重量測定装置で、ガスの生成速度を質量分析計でそれぞれ連続的に測定し、不融化中に繊維に取り込まれた酸素量を連続的

に求めた。また不融化に伴う細孔分布の変化も求めた。さらに FT-ir による官能基の分析によって不融化による化学構造の変化を追跡するとともに $^{18}\text{O}_2$ を用いた Square-Input Response 法によって不融化の反応機構を検討した。

4. 2 実験

4. 2. 1 試料

3種類の石油系ピッチ繊維を原料として用いた。1種類は等方性ピッチを溶融紡糸した繊維 (Iso) で、他の2種類は異方性ピッチを溶融紡糸した繊維 (MP-1, MP-2) である。それらの元素分析値、芳香族指数 (fa)、軟化点 (S.P.) を Table 4.1 に示す。ピッチ繊維は全て直径約 $15\mu\text{m}$ である。

Table 4.1 使用したピッチ繊維の諸分析値

	Ultimate Analysis [wt%]				fa [-]	S.P. [°C]
	C	H	N	O(diff.)		
Iso	92.38	4.95	0.50	2.17	0.5	249
MP-1	94.70	3.86	0.55	0.89	0.75~0.8	300
MP-2	93.63	4.41	—	1.96	0.83	>270

等方性ピッチ繊維 Iso は異方性ピッチ繊維 MP-1, MP-2 よりも芳香族炭素の割合が小さい。また、軟化点が低く、水素の含有率が高い。。これらのピッチ繊維は真空中 60°C で 24 時間乾燥した後を使用した。

4. 2. 2 不融化実験

Fig. 4.1 に不融化を行った装置の概略図を示す。この装置は質量分析計を用いて不融化時に生成したガスを連続かつ定量的に分析できるものである。試料であるピッチ繊維

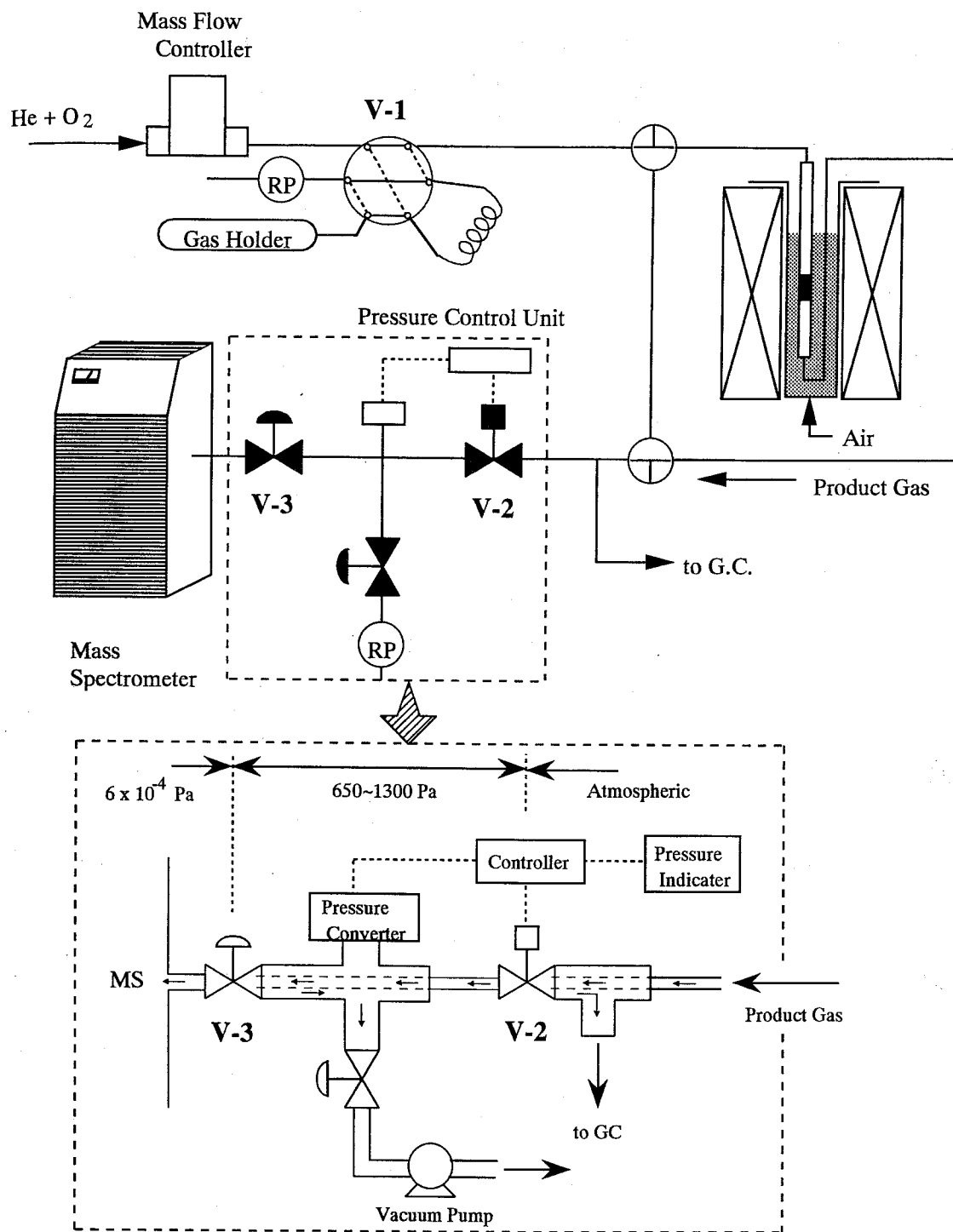


Fig. 4.1 不融化実験装置図

は約 5 mm の長さにカットし、内径 4 mm、外径 6 mm の石英製の反応管に 50 mg 程度充填した。反応ガスである He 希釈酸素（酸素濃度：22%）はマスフローコントローラーを用いて流量を 50 cm³/min に制御して反応管に供給した。不融化は発熱反応であるため、試料内を均一な温度に保てるように流動浴層を用いて室温より 0.5 K/min で 300 °C まで昇温することにより実施した。反応器から出たガスはバルブ V-2 を通して 650~1300 Pa に圧力が制御された中真空部に導入した。このバルブの入口は二重管になっており、大部分のガスはオーバーフローするようになっている。オーバーフローしたガスは、GC を用いて 10min 間隔で H₂O, CO, O₂, CO₂ を定量分析し、質量分析計の定量分析結果を確認した。中真空部の圧力制御は V-2 のバルブ開度を調節することにより行った。このようにして中真空部に導入されたガスは V-3 を通って高真空の質量分析計（日電アネルバ, AQA-211R）に導入した。このように圧力の制御された中真空部を通してガスを導入することにより、 6×10^{-6} Pa という高真空状態の質量分析計の分析管内に、常に同じ量のガスを導入することが可能となった。

不融化反応に伴う繊維の重量変化は、別途熱重量測定装置（島津製作所, TGA-50）を用いて連続的に測定した。

4. 2. 3 Square-Input Response 法による不融化反応の解析

Square-Input Response 法は、Fig. 4.2 に示すように、反応中に反応ガスである酸素の同位体のある一定時間矩形状に供給するものである。この方法では、酸素の濃度を変えずに同位体を供給しているので、反応に影響を与えることなく、transient な情報を得ることができる。さらに高価な ¹⁸O₂ を少量用いるだけで、¹⁶O₂→¹⁸O₂ と ¹⁸O₂→¹⁶O₂ の 2 回の変化を追跡することができるというメリットもある。

Fig. 4.2 に Square-Input Response 実験の典型的な結果を示す。この図において ¹⁸O₂ が供給されている時（Time= 2~3 min）に生成している C¹⁸O の ¹⁸O は、気相の ¹⁸O₂ からの ¹⁸O と化学吸着していた ¹⁸O と両方の可能性があるが、¹⁸O₂ から ¹⁶O₂ に切り換

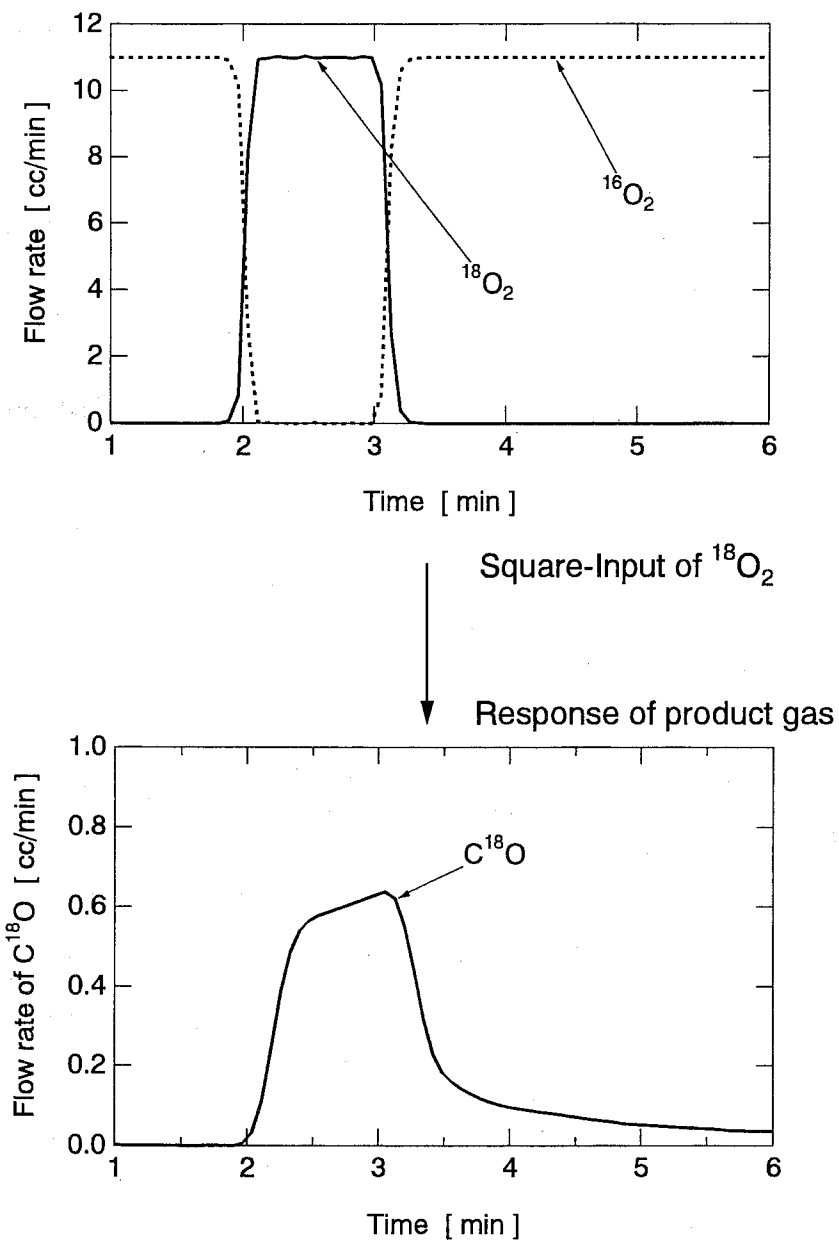


Fig. 4.2 Square-Input Response法における反応ガスの供給と生成ガスの応答

えられた後に生成する $C^{18}O$ の ^{18}O は、 $^{18}O_2$ が供給されている間に化学吸着した ^{18}O が脱離したものに限定でき、気相の酸素と反応して生成する CO と分離して考えることができる。例えば、酸素の供給を停止して雰囲気ガスを不活性ガスのみにして CO や CO_2 の生成速度を測定する Transient Kinetic(TK)法では、明らかに反応ガスが雰囲気ガスにないために CO や CO_2 の脱離挙動が反応中の時とは異なってくるため、本 SIR 法は、反応を *in-situ* で追跡できる方法であるといえる。

本実験では、He 希釈酸素 ($^{16}O_2 = 22\%$) 雰囲気下、室温から 1 K/min で昇温し、反応温度が 285°C に達した時にバルブ V-1 を切り替え、サンプルループ (50 cm^3) に貯めた $^{18}O_2$ を含んだ反応ガス ($^{18}O_2 = 22\%$) を反応器に供給した (Fig. 4.1)。反応ガスの流量が $50\text{ cm}^3/\text{min}$ であるので約 1 分間だけ酸素濃度を変化させることなく $^{18}O_2$ を矩形状に供給することができる。出口ガスは質量分析計で分析し、 ^{18}O を含んだ $H_2^{18}O$ 、 $C^{18}O$ 、 $CO^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 、 $^{18}O_2$ の濃度を $m/z=20$ 、 30 、 46 、 48 、 36 の信号強度に比例するとした。

4. 2. 4 FT-ir 分析

ピッチ繊維および不融化繊維中の化学結合の形態を検討するために、KBr 錠剤法を用いて FT-ir (島津製作所, FT-IR 4300) で繊維の赤外吸収スペクトルを分析した。すなわち、1%の繊維を KBr と混合してペレットを作成し、その試料の透過率から吸光度を算出した。

4. 2. 5 細孔容積分布の測定

ピッチ繊維の不融化に伴う細孔構造の変化を見るために、ピッチ繊維および不融化繊維の細孔容積分布を第一章と同様に Molecular Probe 法によって算出した。すなわち、4 種類の異なるガス (CO_2 , C_2H_6 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$) の 25°C での吸着等温線を全自動吸着量測定装置 (日本ベル, BELSORP 28) で測定し、それらの吸着等温線を Dubini-Astakhov 式 ($n=2$) で解析し、各ガスの極限吸着容積を求めた。 CO_2 , C_2H_6 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ の最小分子径がそれぞれ 0.33, 0.40, 0.43, 0.50 nm であり、極限吸着容積がその分子の最小分子径以上の大きさの細孔の全容積に相当するとして累積の細孔容積分布を求めた。

4. 2. 6 炭化後の繊維の引張強度と引張弾性率の測定

MP-1 については、様々な条件で不融化した試料を窒素中 5 K/min で 1400°C まで昇温して炭化した後に繊維の引張強度と引張弾性率を測定した。

試験方法は、長さ 9.8 mm の 1 本の繊維について一定の速度 (1.0 mm/min) で引っ張り、応力-歪曲線を記録した。繊維の破断時の荷重 (最大荷重) から引張強度を、応力-歪曲線の傾きから引張弾性率を算出した。それぞれの試料について、50 本以上試験し、試料や測定によるばらつきが小さくなるようにした。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 不融化時における重量変化とガスの生成

300℃まで昇温して不融化させた試料は、室温まで迅速に冷却した後に窒素中、10 K/min で 950℃まで昇温炭化した。そして、それらの表面を電子顕微鏡で観察したところ、どの試料においても表面が熔融、融着している様子はなく、この条件で完全に不融化されていたことを確認した。さらに、予備実験によって、不融化時の生成ガスをガスクロマトグラフで分析したところ、 H_2O 、 CO と CO_2 のみでタールなどの有機化合物の生成はなかった。

Fig. 4.3~Fig. 4.5 に各試料を 22%の酸素で室温から 300℃まで昇温して不融化させた時の反応温度に対する重量変化と H_2O 、 CO 、 CO_2 の生成速度を示す。生成ガスについて見ると、すべての試料で主生成ガスは H_2O であり、Iso と MP-2 では 120℃程度から、MP-1 で 150℃程度から生成し始めている。また MP-1 では 300℃まで単調に H_2O の生成速度が増加しているのに対し、Iso と MP-2 では 280℃付近で極大値を持った後に徐々に減少している。 CO と CO_2 についてはすべての試料で 200℃付近から生成し始め、300℃まで単調に増加しているが、どの試料においても CO_2 の生成速度は H_2O の半分以下であるものの、 CO の 2 倍程度大きい。試料による各ガスの生成速度の違いを見ると、どのガスについても Iso が最も大きく、Iso の反応性が 3 種類のピッチ繊維の中で最も高いといえる。

重量変化 (Fig. 4.3(b)~4.5(b)) を見ると、120~150℃付近で増加し始めているが、どの試料においてもこの温度は H_2O が生成を開始する温度とほぼ一致しており、その後重量は最終温度の 300℃まで単調に増加している。不融化では、先に述べたように H_2O 、 CO 、 CO_2 の生成反応と気相の酸素の繊維への化学吸着がおこる。 H_2O 、 CO 、 CO_2 の生成は繊維中の炭素と水素を消費することから繊維の重量を軽くする方向に働くが、気相の酸素の化学吸着は重量を重くする方向に働くので、重量の増加は明らかに気相の酸

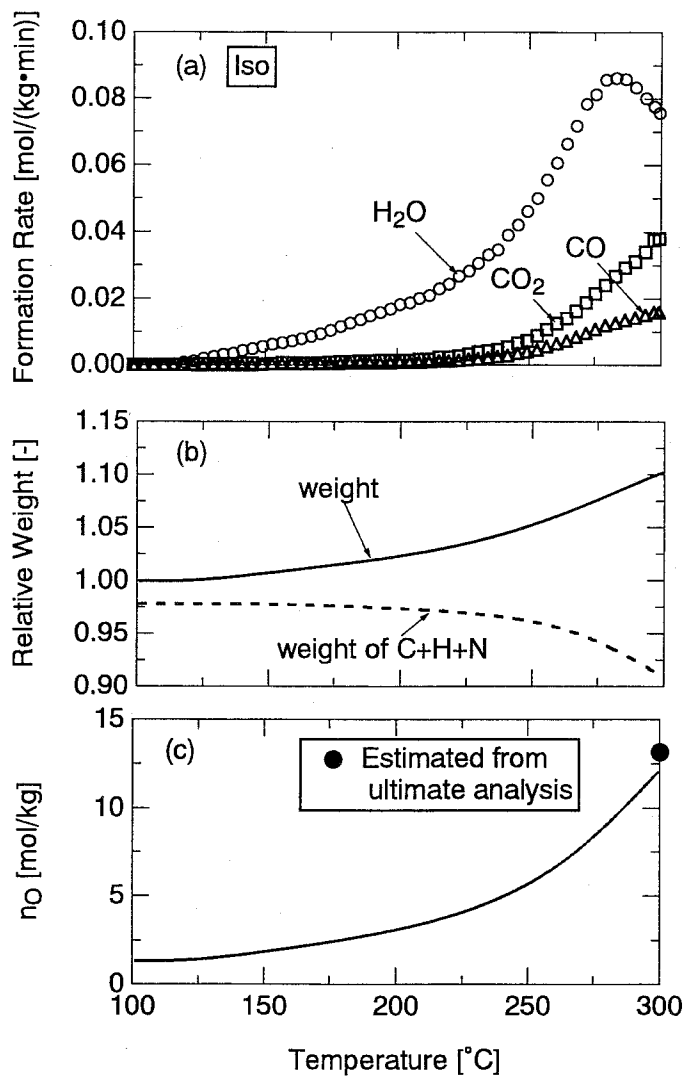


Fig. 4.3 不融化に伴うガス生成速度、重量変化、化学吸着酸素量の変化 (Iso)

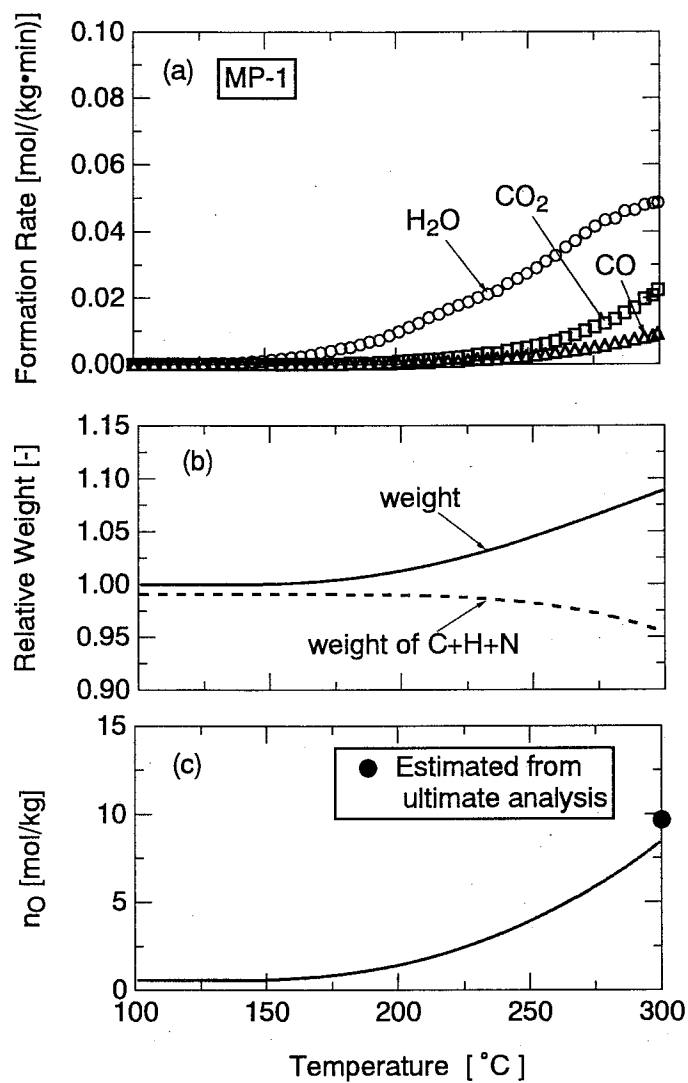


Fig. 4.4 不融化に伴うガス生成速度、重量変化、化学吸着酸素量の変化 (MP-1)

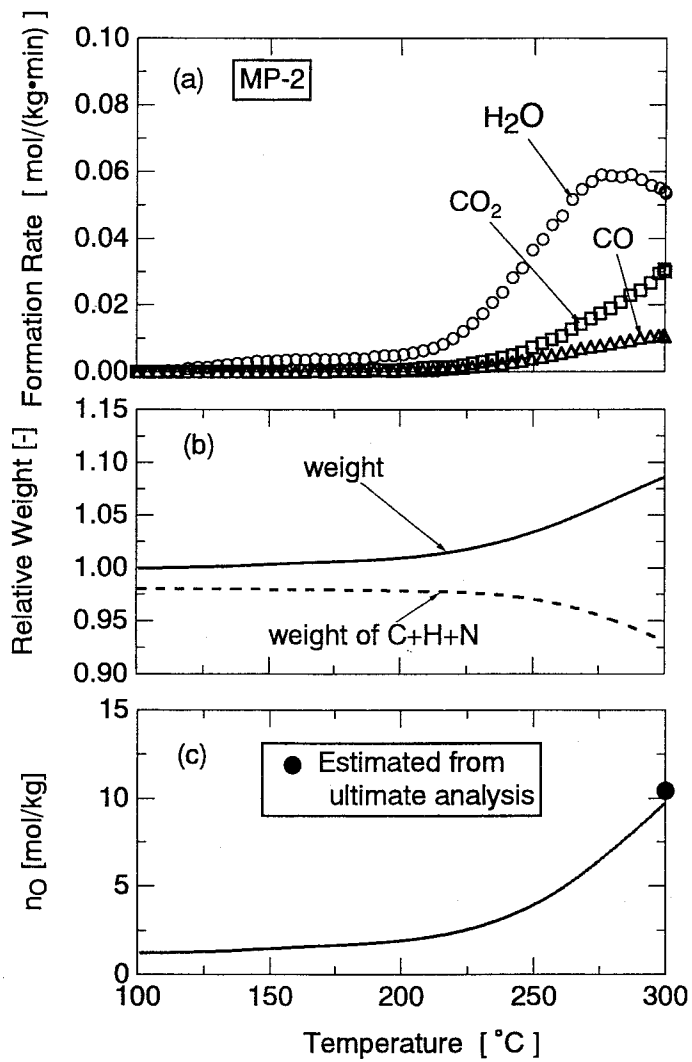


Fig. 4.5 不融化に伴うガス生成速度、重量変化、化学吸着酸素量の変化 (MP-2)

素が化学吸着していることを示している。よって、 H_2O の生成と重量の増加がほぼ同じ温度から始まることは、気相の酸素が化学吸着すると H_2O も同時に生成することを示唆している。また重量が増加している温度域、言い換えれば酸素が化学吸着している温度域では常に H_2O などのガスが生成して繊維中の水素や炭素が消費されているのでどの試料においても繊維に化学吸着した酸素は重量増加分よりも多いことを示している。

4. 3. 2 化学吸着酸素量の変化

先に示したように、不融化時における重量変化とガスの生成速度を連続かつ定量的に測定することができた。よってこれらの結果とピッチ繊維の元素分析値を用いれば、以下のようにして化学吸着酸素量を計算することができる。不融化時の生成物は H_2O と CO と CO_2 のみなので、これらのガスの生成速度とピッチ繊維の元素分析値 (C, H, N) から不融化開始時からの繊維中の C と H と N を合わせた重量の変化を計算することができる。これらを Fig. 4.3(b)~4.5(b)の破線で示した。同じ図に熱天秤で測定した試料の重量変化を実線で示すが、繊維中の元素は、C と H と N 以外は酸素であるので、この差が化学吸着酸素の重量である。よって化学吸着酸素量は、これらの曲線の差をとることにより、求めることができる。このようにして求めた化学吸着酸素量の変化を Fig. 4.3(c)~4.5(c)に示す。すべて原料であるピッチ繊維の重量を基準として表してある。同図において、不融化時の収率と不融化繊維の元素分析値から求めた 300°C における不融化繊維中の化学吸着酸素量を黒丸 (●) で示すが、本法で求めた化学吸着酸素量の最終値とほぼ一致している。よって本法は化学吸着酸素量を連続かつ定量的に求める非常に有効な方法であるといえる。

化学吸着酸素量はどの試料においても不融化中に単調に増加し、温度が高くなる方が増加の割合が大きくなっている。最終温度である 300°C では Iso で 12.1mol/kg 、MP-1 で 8.4mol/kg 、MP-2 で 9.8mol/kg にも達した。これらの値と不融化での収率を用いて

不融化繊維中の酸素含有量を求めると、Iso で 17.6 wt%、MP-1 で 12.3 wt%、MP-2 で 14.5 wt%であり、かなりの量の酸素が繊維に化学吸着していることを示している。また、これらの事実から重量増加分のみからは化学吸着酸素量を算出すると大きな誤差を生むことは明らかである。例えば、C と H と N が不融化中に全く消費されないとして重量増加分のみから Iso の不融化後の化学吸着酸素量を計算すると 7.8 mol/kg にしかならず、実際の 12.1 mol/kg よりかなり少なくなってしまう。

4. 3. 3 酸素の化学吸着とガスの生成との関係

先に述べたように、酸素の化学吸着には H_2O の生成が付随しており、化学吸着酸素と H_2O の生成は非常に密接な関係があると考えられる。そこですべての試料について、不融化中での化学吸着酸素量の変化を H_2O の生成量に対してプロットしたのが Fig. 4.6 である。図における破線は傾きが 1 の直線で、この直線上の点は化学吸着酸素量が H_2O の生成量と等しいことを示している。この図を見ると、いずれの試料においても、 H_2O の生成量と化学吸着酸素量は、ほぼこの直線関係にあり、1 分子の H_2O が生成する時には 1 原子の化学吸着酸素も生成することを示している。逆に、CO と CO_2 は H_2O の生成よりも高温から生成しており、CO と CO_2 の生成は酸素の化学吸着酸素量とはほとんど相関していないといえる。Fig. 4.3～Fig. 4.5 で明らかなように H_2O の生成量と比較して CO と CO_2 の生成量は無視できるほど少なくはない。よって CO と CO_2 の生成は酸素の化学吸着を伴わないと考えられるが、酸素の化学吸着の機構については後に詳しく検討する。

4. 3. 4 FT-ir 分析による不融化に伴う官能基の変化

Fig. 4.7 に MP-2 とその不融化後の繊維の FT-ir スペクトルを示す。不融化によってカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ による吸収 ($1650\sim 1780\text{ cm}^{-1}$) とエーテルもしくはアルコール性の $-\text{C}-\text{O}$ による吸収 ($1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) が明らかに増加している。これは、不融化反応に

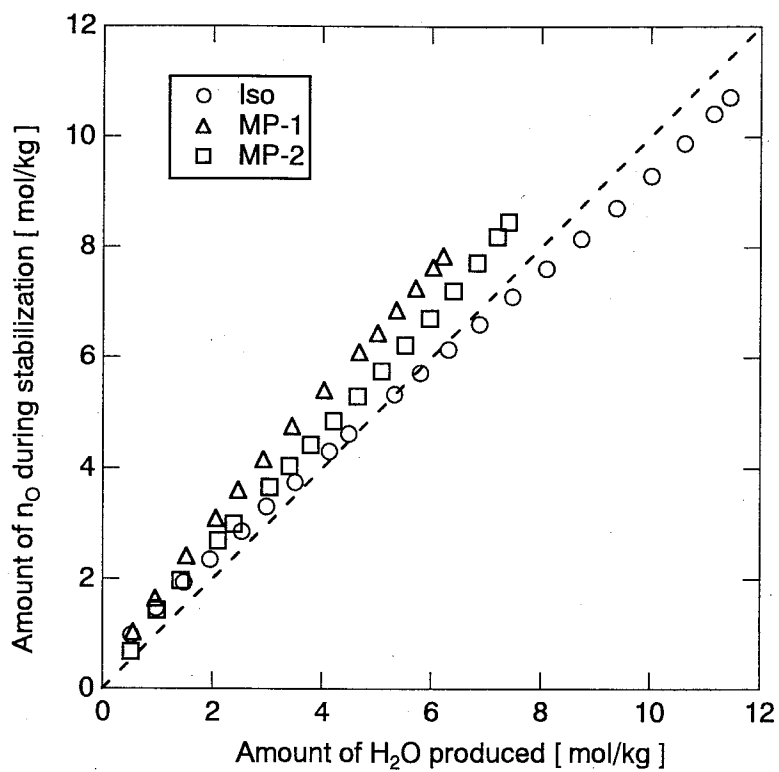


Fig. 4.6 不融化時に生成した H_2O と化学吸着酸素量の関係

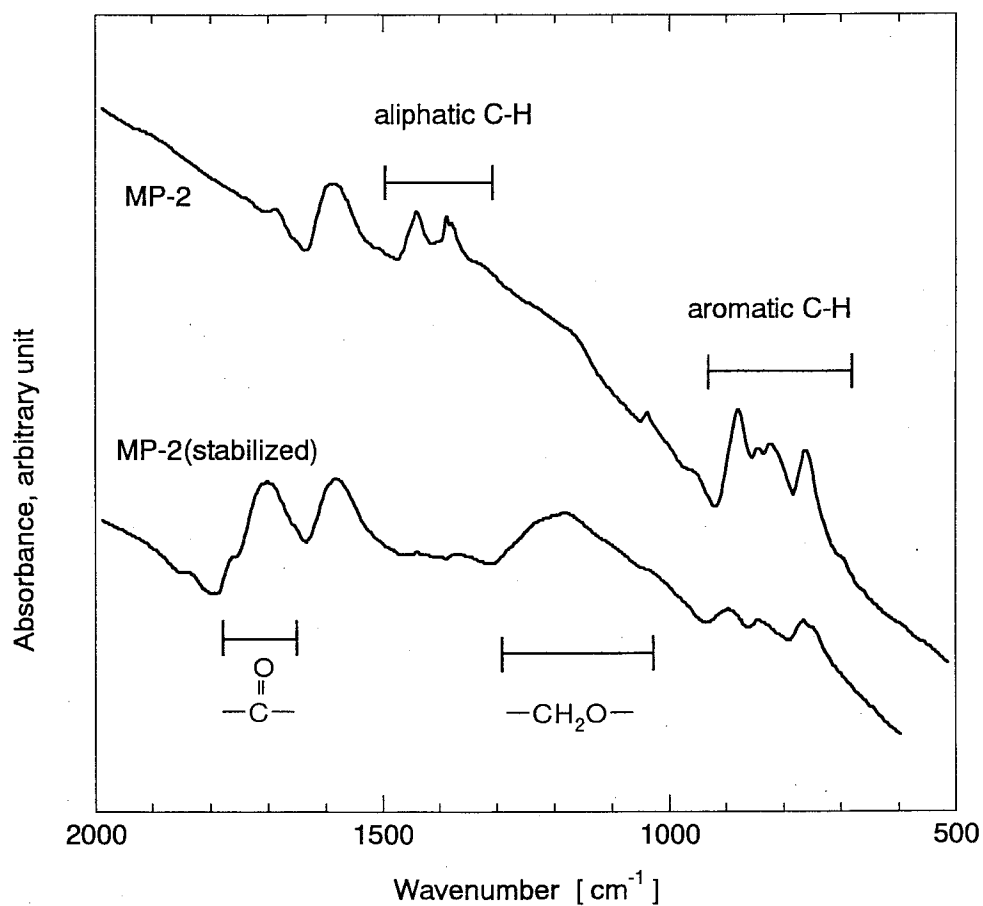


Fig. 4.7 ピッチ繊維と不融化繊維のFT-irスペクトルの比較 (MP-2)

において気相の酸素がカルボキシル基、カルボニル基やケトンの $C=O$ もしくはアルコール性やエーテルの $C-O$ の形で化学吸着していることを示している。また、脂肪族性の炭素飽和結合の吸収 ($1390\sim1450\text{ cm}^{-1}$) が大きく減少しているのに対し、芳香族の面外変角振動の吸収 ($700\sim900\text{ cm}^{-1}$) はあまり減少していない。脂肪族性の炭素飽和結合の吸収の減少は、脂肪族炭素が酸素によって酸化され、 H_2O が生成したためと考えらる。よってこれまでも報告されている⁷⁾ ように、脂肪族炭素の方が芳香族炭素よりも容易に酸化され、 H_2O を生成するといえる。

4. 3. 5 不融化に伴う細孔構造の変化

各試料の不融化前後の累積細孔容積分布を Fig. 4.8 に示す。どの試料においても全細孔容積 (CO_2 が吸着できる容積: 0.33nm 以上の全細孔容積) は不融化によって明らかに増加しているが、Iso は $0.35\sim0.43\text{nm}$ 付近の細孔の容積が増加しているのに対し、MP-1 と MP-2 は細孔容積の増加のほとんどが 0.4nm 以下の細孔である。先に述べたように、不融化反応では H_2O 等のガスの生成と気相酸素の繊維への化学吸着がおこっている。ガスの生成は細孔容積を増加させる方向に働くが、酸素の化学吸着は細孔容積を減少させる方向に働くと考えられる。不融化によって全細孔容積が増加したことは不融化中に H_2O 、 CO 、 CO_2 の生成によって脱離した炭素と水素の占めていた体積の方が酸素の化学吸着で繊維に取り込まれた酸素の体積よりも大きいことを示している。

次に不融化途中の MP-1 についても細孔容積を測定し、不融化に伴う細孔容積の変化を追跡した。Fig. 4.9 に不融化における最終処理温度を変えた試料 (260 、 275 、 290 、 300°C) の全細孔容積を H_2O の生成量に対してプロットした。なお、 y 軸上の点 (H_2O の生成量が 0 の点) は不融化前のピッチ繊維である。全細孔容積は H_2O の生成量に対して直線的に増加している。このように H_2O の生成量に対して直線的に細孔容積が増加していたことは、細孔の形成が H_2O の生成と密接な関係を持っており、 CO 、 CO_2 の生成とはあまり関係ないことを示している。

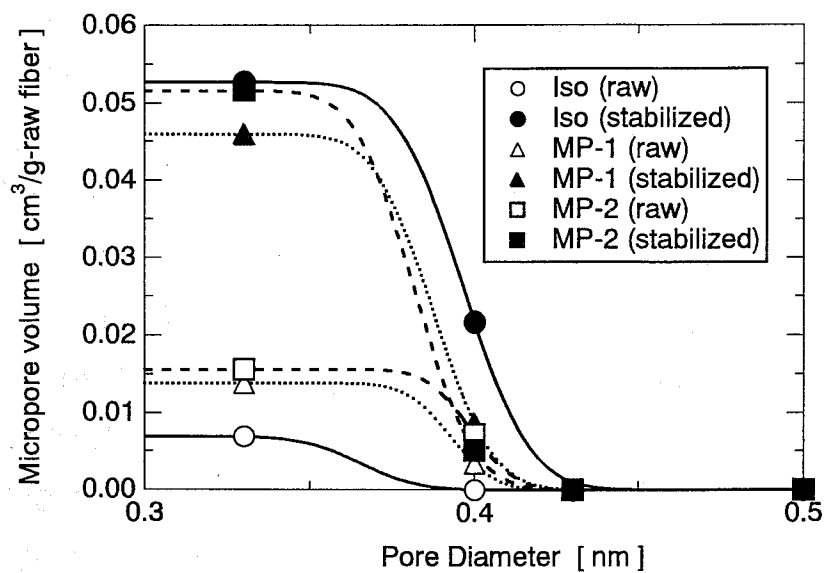


Fig. 4.8 ピッチ繊維と不融化繊維の累積細孔容積分布

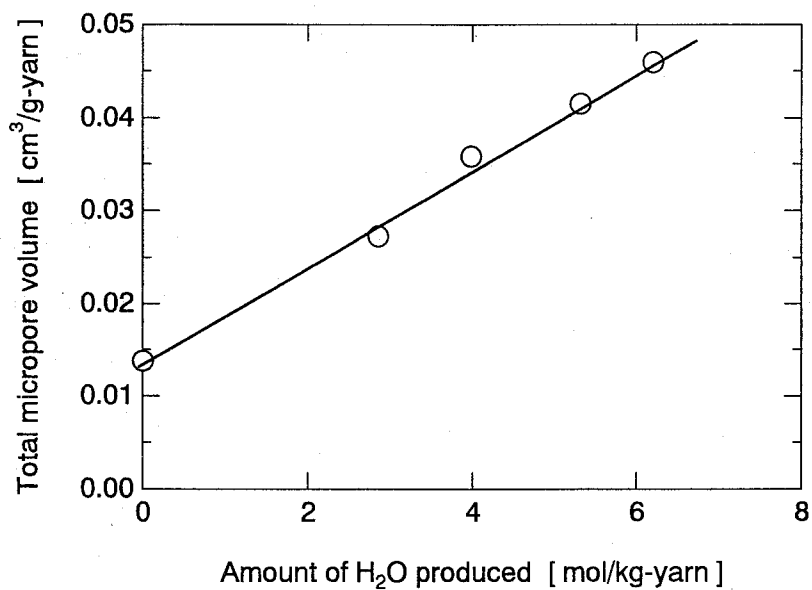


Fig. 4.9 不融化時におけるH₂Oの生成量と全細孔容積との関係 (MP-1)

4. 3. 6 炭化後の繊維の強度と弾性率

炭素繊維の重要な特性の一つである強度と弾性率は不融化条件に大きく影響されると言われている。そこで、不融化条件が炭化後の繊維の引張強度と引張弾性率に及ぼす影響を検討した。Fig. 4.10 に異なる条件下で不融化した MP-1 中の化学吸着酸素量と炭化後の繊維の引張強度と引張弾性率の関係を示す。炭化温度は 1500℃で、図中の昇温速度は不融化時の昇温速度である。また、カッコ内に示した数値は不融化時の最終到達温度(℃)である。引張強度は、不融化時の昇温速度によらず化学吸着酸素量が 4 mol/kg 付近で最大値をとっており、強度を高くするためには最適な不融化の程度があることを示している。また、化学吸着酸素量が同じ場合には不融化時の昇温速度が小さい方が引張強度は大きい。昇温速度が小さい方が低い最終到達温度で同じ量の酸素が化学吸着できる。その時に生成する(CO+CO₂)は、Fig. 4.11 に示すように、昇温速度が低い方が少ない。先に示したように、不融化では化学吸着酸素量と H₂O の生成量は昇温速度によらずほぼ等しいので、昇温速度が小さい方がより少ない CO と CO₂ の生成量、すなわちより少ない炭素を消費して不融化が達成できるため、引張強度が高くなったと考えられる。

引張弾性率は、不融化時の化学吸着酸素量が少ない方が大きい、5 mol/kg 以上になるとほぼ同じである。引張強度とは異なり、不融化時の昇温速度にもよらない。引張強度は、繊維中の最も強度の低い部分によって決まるのに対し、引張弾性率は繊維自身の延びにくさで決まる。先の結果は、不融化が進行して CO と CO₂ が多く生成すると、炭化後の繊維中の欠陥部分が多くなって引張強度は低下するが、繊維自身の基本構造はあまり変わらないために、引張弾性率はあまり低下しないと考えられる。

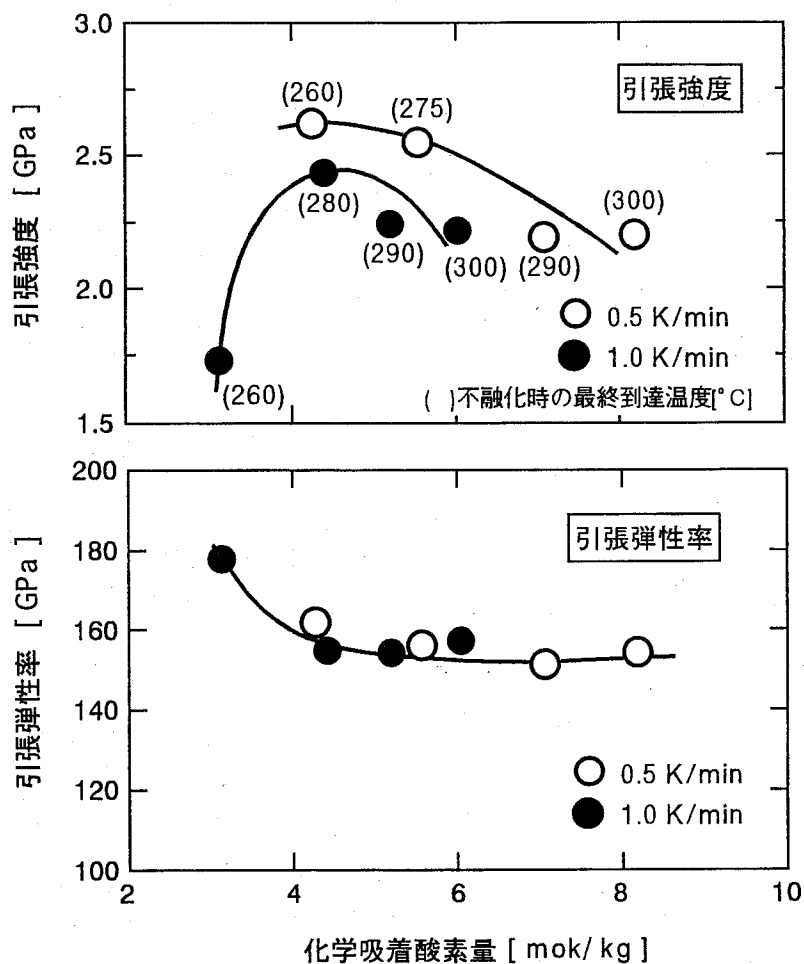


Fig. 4.10 炭素繊維の引張強度及び引張弾性率と不融化時の化学吸着酸素量の関係

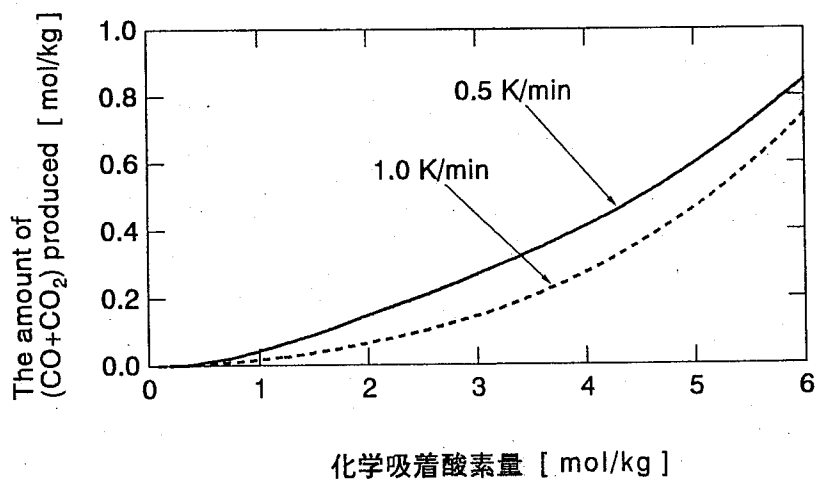


Fig. 4.11 不融化時に化学吸着する酸素量と(CO+CO₂)の生成量の関係

4. 3. 7 Square-Input Response 法による不融化反応の解析

Fig. 4.12 と Fig. 4.13 に Iso と MP-1 における $^{18}\text{O}_2$ の Square-Input Response 実験の結果を示す。先に述べたように $^{18}\text{O}_2$ は不融化において 285°C から 287°C の間だけ供給した。 H_2^{18}O 、 C^{18}O 、 $^{18}\text{O}_2$ 、 CO^{18}O 、 C^{18}O_2 の信号強度（それぞれ $m/z=20, 30, 36, 46, 48$ の信号強度に相当する）はそれぞれのガスの濃度に比例している。まず $^{18}\text{O}_2$ の濃度を見ると、Iso、MP-1 いずれの場合もほぼ矩形状になっており、 $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ が迅速に切り替わっていることがわかる。また Fig. 4.12 と Fig. 4.13 を比較すると、試料による差がほとんど見られないので、以降 Fig. 4.12 の結果について検討する。

各ガスの応答はガスの種類によって大きく異なっている。まず H_2^{18}O 生成速度について見ると、 $^{16}\text{O}_2$ から $^{18}\text{O}_2$ に切り替えられると徐々に生成速度が大きくなり、逆に $^{18}\text{O}_2$ から $^{16}\text{O}_2$ に切り替えられると徐々に生成速度が小さくなっていく。これは気相の酸素と繊維内の水素が反応して H_2O を生成しているのではなく、なんらかの中間体を生成し、その分解によって H_2O が生成していることを示している。有機化合物の空気による低温酸化では、まず気相の酸素が過酸化物（ $-\text{CH}_2\text{OOH}$ ）の形で取り込まれる⁸⁾。その後さらに温度を上げると最も結合エネルギーの低い酸素-酸素結合が開裂するため、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルを生成する。生成した $\cdot\text{OH}$ ラジカルは、他の部位から $\cdot\text{H}$ ラジカルを引き抜き、 H_2O を生成すると報告されている。これが低温酸化において H_2O が生成するメカニズムで、芳香族炭素より脂肪族炭素の方が酸化されやすい。これは FT-ir の分析結果とも一致しており、ピッチ繊維も同様のメカニズムで H_2O が生成していると考えられる。

C^{18}O は $^{16}\text{O}_2$ から $^{18}\text{O}_2$ に切り替えられると同時に急激に生成し始め、 $^{18}\text{O}_2$ が供給されている間は生成速度はほぼ一定である。その後、 $^{18}\text{O}_2$ から $^{16}\text{O}_2$ に切り替えられると生成速度は急激に減少した後に徐々に減少している。このことから CO には少なくとも二つの生成機構が存在しているといえる。一つは気相の酸素が解離吸着して CO を生成するとともに化学吸着酸素を生成する反応で、もう一つは化学吸着された酸素が分解し

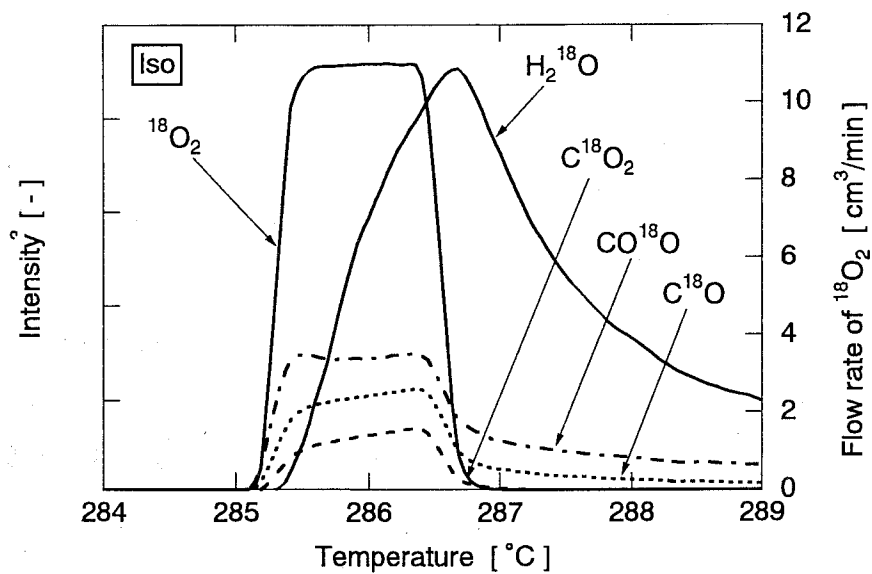


Fig. 4.12 SIR実験における各ガスのスペクトル (Iso)

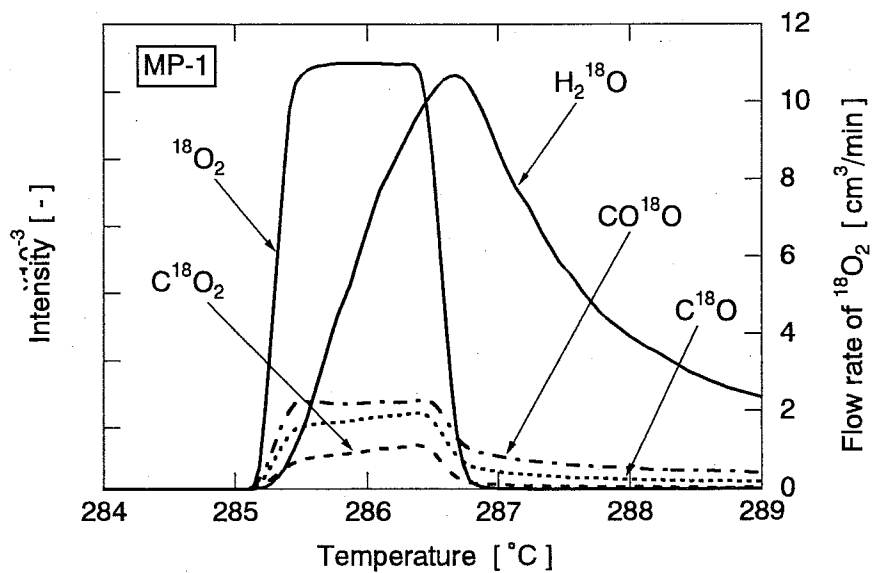


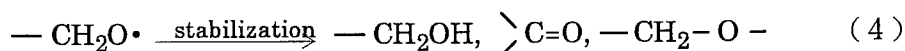
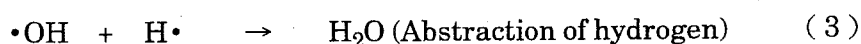
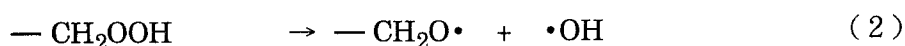
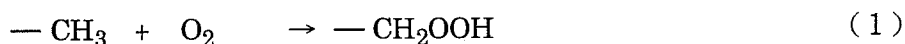
Fig. 4.13 SIR実験における各ガスのスペクトル (MP-1)

てCOを生成する反応である。これらの生成機構はWalkerらが報告していた機構⁹⁾と同じであり、これら二つの生成反応がほぼ等しいならばCOの生成は化学吸着酸素量に影響を与えず、先の実験事実とも一致する。

CO₂の生成について考えると、CO¹⁸OとC¹⁸O₂とで大きな差が見られた。CO¹⁸OはC¹⁸O同様に¹⁶O₂から¹⁸O₂に切り替えられると同時に急激に生成し始め、¹⁸O₂が供給されている間は生成速度がほぼ一定である。その後、¹⁸O₂から¹⁶O₂に切り替えられると徐々に生成速度が減少しているが、300℃でもかなりの量が生成している。一方、C¹⁸O₂は¹⁶O₂から¹⁸O₂に切り替えられてから徐々に生成し、¹⁸O₂が供給されている間は生成速度は増加しているが、¹⁸O₂が¹⁶O₂に切り替えられると直ちに生成速度は減少してほとんど生成しなくなっている。このことから、気相の酸素が炭素と反応してCO₂を生成したり、化学吸着酸素の反応のみからCO₂を生成することはないといえる。つまり、これらの事実は明らかにCO₂が気相の酸素と化学吸着酸素が反応して生成していることを示している。この機構では1分子の酸素と一つの化学吸着酸素が反応して1分子のCO₂と1原子の化学吸着酸素を生成するので、反応の前後で化学吸着酸素量に変化がない。これは、Ahmedら¹⁰⁾やToddら¹¹⁾が炭素のガス化反応で示した機構と同じであり、CO₂の生成も化学吸着酸素量に影響を与えないことがわかる。

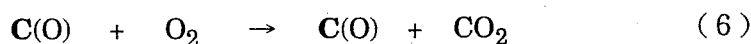
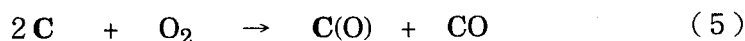
4. 3. 8 不融化の反応機構の推定

これまでに得られた結果から不融化の反応機構を推定した。まず H_2O の生成について考えると、脂肪族炭素のみが酸素と反応して H_2O を生成していると考えられる。簡略化のため、繊維の反応部位を $-\text{CH}_3$ で表すと、 H_2O の生成反応は以下のように表される。



繊維中の脂肪族炭素に気相の酸素が化学吸着し、過酸化物を生成する(式(1))。反応温度の上昇とともに生成した過酸化物の酸素間の結合が切れ、二つのラジカルを生成する(式(2))。生成した二つのラジカルの内、 $\cdot\text{OH}$ は他の部位から水素を引き抜くことによって H_2O を生成し(式(3))、もう一つのラジカルは、アルコール性 OH もしくはケトン、エーテル結合の形で安定化する(式(4))。この様な機構によって、一分子の気相酸素から H_2O 一分子と一原子の化学吸着酸素を生成すると推定できた。

CO と CO_2 は以下のように生成すると考えられる。



C は繊維中の炭素原子を表し、 C(O) は C に化学吸着した酸素を表している。本研究では、繊維中のどのような炭素が酸素と反応して CO と CO_2 を生成するのかを明らかにすることができなかったので、式(5)から(7)では、炭素のガス化の分野で慣例的に使われている表記法を用いた。 CO の生成に関しては、気相の酸素と炭素が反応して CO を生成するとともに化学吸着酸素を生成する反応(式(5))と化学吸着した酸

素が CO として脱離する反応（式（7））があると考えられた。CO₂の生成に関しては、気相の酸素と化学吸着した酸素と反応して CO₂を生成するとともに化学吸着酸素を生成する反応が支配的と考えられた。

CO と CO₂ の生成は、化学吸着酸素量にほとんど影響を与えないので、H₂O の生成のみが不融化に有効であると考えられる。先に述べたように、化学吸着酸素は架橋結合もしくは含酸素官能基を形成する。含酸素官能基は、分解するとおそらく架橋結合を形成すると考えられるので、1分子の H₂O が生成すると、架橋結合もしくはそのポイントが形成されるといえる。よって不融化中における炭素分の減少をなるべく小さくするという観点から、CO と CO₂ の生成を極力抑えることが望ましい。このことから、H₂O のみが生成するような低い温度で不融化させることが効果的であるといえる。

4. 4 結 言

ピッチ系炭素繊維の重要な製造工程の一つである不融化反応について、重量変化と生成ガスを連続的に分析することにより、不融化の進行に伴う化学吸着酸素量の変化を定量的に明らかにするとともに、不融化に伴う表面官能基や細孔構造の変化、不融化条件が炭化後の繊維の強度に与える影響などを検討し、不融化の機構と役割について以下の知見を得た。

1. 不融化反応では、 H_2O の生成は酸素の化学吸着を伴う。一方、 CO と CO_2 の生成は化学吸着酸素量にほとんど影響を与えない。また、不融化の進行と共に繊維内の細孔容積は増加する。
2. 炭化後の繊維の引張強度は、不融化時の化学吸着酸素量が 4 mol/kg 付近で極大値を持ち、不融化時の昇温速度が小さい方が強度が高い。引張弾性率に関しては、不融化時の昇温速度によらず、化学吸着酸素量が少ない方が高くなったが、化学吸着酸素量が 5 mol/kg 以上ではほとんど変化がなかった。
3. 酸素同位体を用いた Square-Input Response 実験により酸素が繊維に取り込まれる機構を明らかにした。気相の酸素はまず過酸化物の形で繊維に取り込まれる。その後、過酸化物が分解して、 H_2O が生成すると同時に酸素は、アルコール性 OH やケトン、エーテルの形で繊維内に固定されると考えられた。
4. 上述したように、不融化は、 H_2O の生成に伴って酸素が繊維内に取り込まれることにより達成される。 CO と CO_2 の生成は、単に炭素を消費するだけでなく、炭化後の繊維の強度や弾性率も低下させるので、不融化では CO と CO_2 の生成を極力抑えることが望ましい。

【この章で用いた略号・記号一覧】

f_a	芳香族指数 [-]	S.P.	軟化点 [°C]
n_O	化学吸着酸素量 [mol/kg]		

【引用文献】

- 1) J.L. White and P.M. Seaffer, *Extended Abstracts 17th Bienn. Conf. on Carbon*, American Carbon Society, Lexington, pp.161(1985)
- 2) W.C. Stevens and R.J. Dienfendorf, *Proc. 4th Int. Conf. on Carbon*, American Carbon Society, Worcester, pp.409(1985)
- 3) T. Yonemoto, H. Nitta, T. Kawata and T. Tadaki, *The Chemical Engineering Journal*, **49**, 133(1992)
- 4) I. Mochida, *J. of Material Science*, **24**, 389(1989)
- 5) T. Matsumoto and I. Mochida, *Carbon*, **31**, 143(1993)
- 6) T. Suzuki, *Pro. 16th Annual Meeting*, Japan Carbon Society, Tokyo, pp.18(1989)
- 7) Y. Korai, M. Nakamura and I. Mochida, *Carbon*, **29**, 561(1991)
- 8) L. Bateman, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 147(1954)
- 9) P.L. Walker, Jr., F. Rusinco and L.G. Austin, *Gas Reactions of Carbon*, Advances in Catalysis, vol. XI, p159, Academic press, New York(1959)
- 10) S. Ahmed, M.H. Back, J.M. Roscoe, *Combust. Flame*, **34**, 63(1987)
- 11) T.M. Crick, P.L. Silveston, K. Miura and K. Hashimoto, *Energy & Fuels*, **7**, 1054(1993)

第5章 熱間成型法を用いた高密度活性炭素繊維の製造

5.1 緒言

活性炭素繊維の欠点の一つである充填密度の低さを克服する方法として、これまでに、バインダーを利用した成型・高密度化に関する特許がいくつも報告されている。典型的な例を挙げると、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性の繊維や樹脂を ACF と混合し、100～300℃で処理してペレット状やシート状に成型するものである^{1)～4)}。バインダーとしては必ずしも熱可塑性である必要はなく、熱硬化性の繊維や樹脂が用いられている例もある^{5)～8)}。しかしながら、緒論で述べたように充填密度を上げるためにバインダーの量を多くすると、ACF の細孔を閉塞させてしまう。さらにバインダーと繊維を均一に混合しなければならないため、ACF は通常 1mm 以下の長さに切断・粉砕する必要がある。このようなプロセスは煩雑であるため、ACF の生産性が上がらない一つの要因になっている。そのため、充填密度の高い ACF (ACF 成型体) をバインダーを用いないでかつシンプルな方法で製造する方法の開発が望まれている。

本章では、機械的な荷重を負荷しながら炭化する熱間成型法を用いて、バインダーを全く使用せずに充填密度の高い ACF の製造を試みた。製造した ACF 成型体に関しては、繊維間の空隙の特性および細孔構造を成型していない ACF と比較し、提案した方法の有効性を検討した。

5. 2 実験

5. 2. 1 高密度活性炭素繊維の製造プロセス

Fig. 5.1に典型的なピッチ系 ACF の製造プロセスを、Fig. 5.2に本研究で検討した高密度な活性炭素繊維（High Density Activated Carbon Fiber : HD-ACF ）の製造スキームを示す。ピッチ系 ACF は、原料であるピッチの改質、溶融紡糸、不融化、炭化、賦活という様々な工程を経て製造されている。本研究では、製品である ACF だけでなく製造途中のピッチ繊維や不融化繊維も使用した。

HD-ACF の製造スキームとしては、ピッチ繊維、不融化繊維および ACF を熱間成型により高密度化し、その後それぞれに必要な処理を施して HD-ACF の製造を試みた。すなわち、ピッチ繊維の場合、ピッチ繊維を熱間成型して高密度化した後に、不融化、炭化、賦活を行った。不融化繊維の場合は、高密度化後に炭化、賦活を行った。ピッチ繊維、不融化繊維の熱間成型時には、バインダーは一切加えなかったが、ACF の場合は、バインダーとしてフェノール樹脂を ACF に対して最大 40 wt% 加えた。

5. 2. 2 繊維

原料としては石油系の等方性ピッチを溶融紡糸したピッチ繊維を用いた。繊維径は約 15 μ m である。ピッチ繊維の元素分析値を Table 5.1 に示す。

ピッチ繊維は、異なる 3 つ条件で不融化させ、不融化の程度のことなる 3 種類の不融化繊維を調製した。不融化には空気を反応ガスとして用いた。不融化繊維の元素分析値を Table 5.1 に、不融化条件と不融化収率を Table 5.2 に示す。酸素含有率は不融化の程度を示す一つの指標であるが、OF3>OF2>OF1 であり、この順番で不融化が進行していると言える。なお、これら 3 種類の試料を、別途窒素中、10K/min で 950℃まで昇温して炭化し、繊維の表面を電子顕微鏡で観察したところ、繊維の表

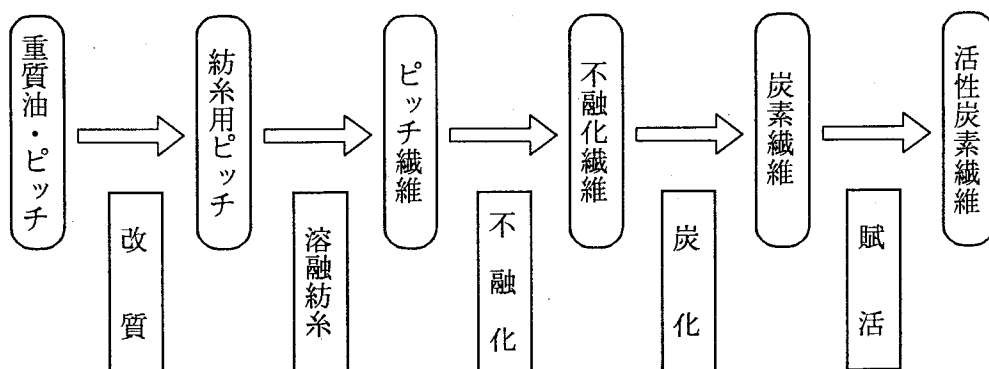


Fig. 5.1 ピッチ系活性炭素繊維の製造工程

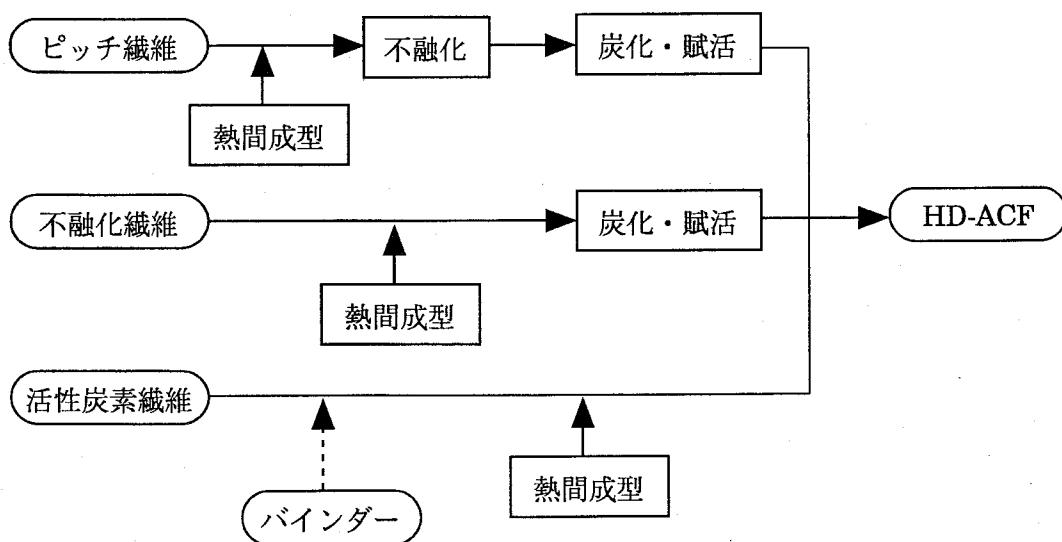


Fig. 5.2 本研究で検討したHD-ACFの製造スキーム

Table 5.1 ピッチ繊維および不融化繊維の元素分析値
[wt%]

	C	H	N	O(diff.)
Pitch Fiber	92.2	5.6	1.7	0.5
OF-1	87.0	4.3	1.8	7.9
OF-2	83.9	3.8	2.1	10.2
OF-3	71.6	2.2	2.2	24.0

Table 5.2 ピッチ繊維の不融化条件と不融化収率

	a	T _h	t _h	Y
OF-1	3.0	265	0	1.03
OF-2	3.0	300	0	1.05
OF-3	1.0	320	60	1.07

a: heating rate[K/min]

T_h: final temperature[°C]

t_h: holding time at T_h [min]

Y: yield[-]

面が熔融していたり繊維同士が融着している様子はなく、すべて不融化が完了していたことを確認した。

ACF は、先の OF3 の不融化繊維を窒素中 10K/min で 950℃まで昇温して炭化した後に 900℃で $P_{H_2O} = 0.05 \text{ MPa}$ の H_2O で賦活して調製した。炭素繊維基準で賦活率を 0.2 とした ACF を熱間成型用の試料とした。

5. 2. 3 熱間成型

Fig. 5.3 に本研究で用いた熱間成型器図を示す。成型器は反応管、モールド、受器よりなっている。内径 17mm、外径 22mm の SUS 製の反応管に繊維を切らずに充填し、同じく SUS 製のモールドで挟み込みその上下から油圧ポンプを用いて機械的な荷重 P (0~20MPa) を負荷した。ACF の場合のみバインダーとしてフェノール樹脂の粉末 (~40wt%) を繊維に混合した。繊維の充填量は 0.05 ~ 1 g に変化させた。なお、成型器は石英管で覆って、窒素ガスでパージした。この様にして機械的な荷重を負荷した試料は、赤外線イメージ炉 (真空理工, RHL-P610P) を用いて室温から 20K/min で T_f まで昇温し、その温度で 20min 保持した。その後、電気炉のスイッチを切り、扇風機を用いて室温まで迅速に冷却した。この時、150℃以下になるまで試料に機械的な荷重を負荷した。温度は図からもわかるように、反応管の外壁で制御した。 T_f はピッチ繊維の場合は 100℃~250℃、不融化繊維と ACF の場合は 200℃~600℃で変化させた。

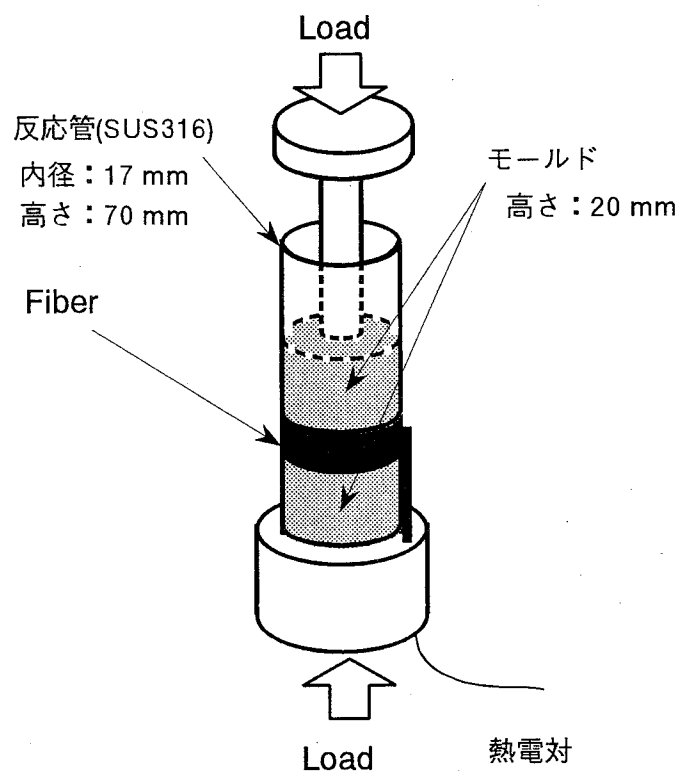


Fig. 5.3 熱間成型装置図

5. 2. 4 不融化、炭化、賦活

先に述べたように、高密度化した繊維は、その繊維に応じて不融化、炭化、賦活の処理を施した。

ピッチ繊維は空气中 0.5K/min で 300℃まで昇温することにより不融化処理を施した。不融化繊維は、窒素気流中、10K/min で室温から 950℃まで昇温後、10min 保持することによって炭化し、その後 900℃において $P_{H_2O} = 0.05\text{MPa}$ の H_2O を用いて賦活した。

上述した不融化、炭化、賦活では、それぞれの処理の挙動を把握するために熱天秤中で行い、重量の変化を測定した。

5. 2. 5 HD-ACF のキャラクタリゼーション

高密度化した繊維および HD-ACF の繊維は走査型電子顕微鏡（日本電子, JSM-6340F）を用いて、繊維の表面状態および繊維の充填状態を観察した。

HD-ACF のマクロ孔の分布は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所, Pore Sizer 9320）を用いて測定した。ミクロ孔の分布は、定容式吸着量測定装置（日本ベル, Belsopp 28）を用いて測定した 77K における窒素の吸着等温線を Dollimore and Heal の方法⁹⁾で解析することにより求めた。

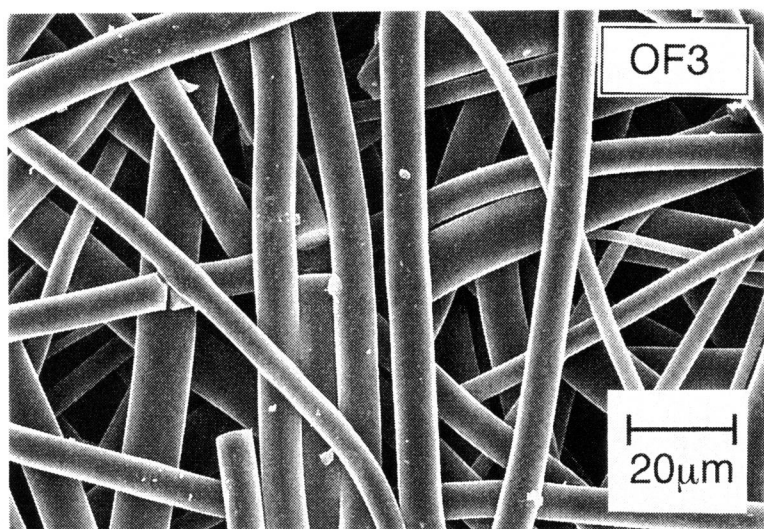
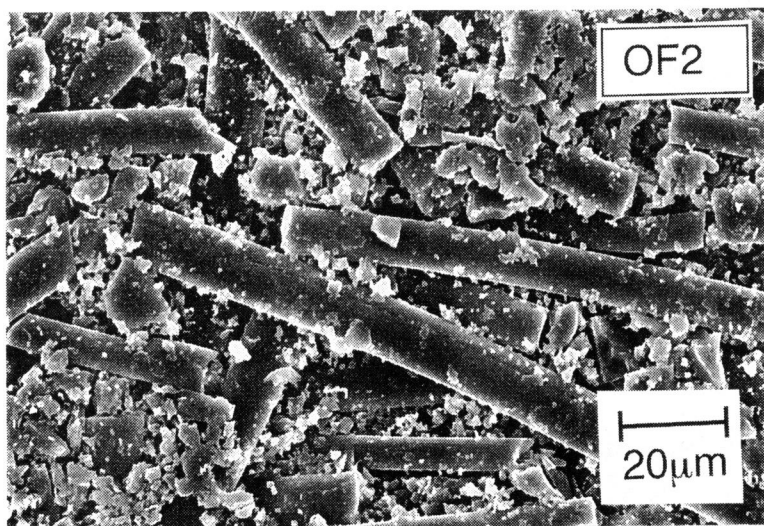
5. 3 結果と考察

5. 3. 1 熱間成型による高密度繊維の製造

先に述べたように、ピッチ繊維、不融化繊維、ACF から高密度な繊維の製造を試みた。ピッチ繊維の場合、 T_f が 150°C 以上では繊維が熱間成型中に溶融してしまったが、 120°C 以下では、繊維に溶融している部分もほとんどなく、繊維の高密度化に成功した。しかしながら、不融化の途中で繊維のペレットが内部から溶融してしまった。この原因としては、繊維の密度が高いために酸素のペレット内部への拡散が阻害され、ペレット内部の繊維の不融化が充分に進行していない状態で温度が上昇したためと考えられた。そのため、昇温速度を下げる必要があるが、この時の昇温速度は 0.5K/min と非常に遅いものであったので、この方法で不融化を達成するのは困難であると考えられる。

ACF の場合、バインダーなしでは全く高密度化できなかった。フェノール樹脂バインダーを加えてもあまり高密度はできず、 $40\text{wt}\%$ 加えた場合であっても部分的に固まっているだけで、高密度化にはほど遠い状態であった。もちろん、バインダーの種類や混合方法についてはさらに検討する必要があるが、少なくともバインダーを使用せずには高密度化はできないことは明らかである。

不融化繊維の場合は、OF2 と OF3 について繊維の高密度化に成功し、炭化、賦活を行った後でも高密度な状態であった。Fig. 5.4 に OF2 と OF3 を 20MPa の荷重を負荷しながら 400°C まで昇温して高密度化させた繊維の SEM 写真を示す。OF1 については、熱間成型中に完全に溶融してしまった。OF2 から調製した高密度繊維には破損していたり、溶融している部分が見られるのに対し、OF3 から調製した高密度繊維は、破損や溶融することなく高密度に充填されていることがわかる。OF2 と OF3 の違いは不融化の程度だけで、OF2 の方が OF3 よりも不融化の程度が低い。ピッチ繊維は非常に弱く、すぐに折れてしまうものであるが、不融化、炭化を経るに従っ



$P = 20 \text{ MPa}$

$T_f = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 5.4 OF2とOF3から調製した高密度繊維のSEM写真

て繊維の強度は上がっていく。Fig. 5.4 において、OF2 から調製した高密度繊維は部分的に破損していたが、これは荷重を負荷したときに折れてしまったもので、不融化の程度が OF3 よりも低く、強度が低いために破損してしまったと考えられる。OF1 が完全に熔融してしまい、OF2 も部分的に熔融していたが、先に述べたように、これらの不融化繊維は常圧の窒素中では炭化によって繊維の熔融や融着がまったく見られなかった試料である。これまでに、石炭を熱間成型すると、軟化熔融性が向上し、弱粘結炭であっても熔融することが報告されているが¹⁰⁾、不融化繊維についても軟化熔融性が向上するために OF2 でも部分的に熔融したのと考えられる。よって、本法で高密度繊維を製造する場合は、通常の繊維よりも不融化の程度を上げる必要があることがわかった。Fig. 5.4 で見られた OF3 から調製した高密度繊維は、直径 17mm、厚さ 2 mm の硬いペレットで、充填密度(見かけ密度)は 0.9g/cm^3 という非常に高いものであった。

5. 3. 2 熱間成型条件が繊維の充填密度に与える影響

繊維の充填密度に与える熱間成型条件として、熱間成型時の最終処理温度と繊維への負荷荷重について OF3 を用いて検討した。最終温度である T_f については、 350°C 以下では高密度化されず、繊維を反応管から取り出した時にばらばらになってしまい、 T_f については 400°C 以上必要なことが明らかになった。そこで $T_f = 400, 450, 500^\circ\text{C}$ で高密度繊維を調製したが、見かけ密度に違いはほとんど見られなかった。この時の繊維の状態を SEM でも観察したが、表面状態や高密度化状態に違いが見られなかった。このことから、成型時の最終温度は 400°C で必要充分であることがわかった。以後、 $T_f = 400^\circ\text{C}$ で OF3 を高密度化させた試料を F-OF3 と表記する。

Fig. 5.5 に、負荷荷重 P が F-OF3 の充填密度に及ぼす影響を示す。充填密度は負荷荷重が大きくなると高くなっている。特に負荷荷重の小さい 1MPa 以下で負荷荷重の影響が顕著であり、充填密度が 0.2g/cm^3 から 0.4g/cm^3 まで急激に増加してか

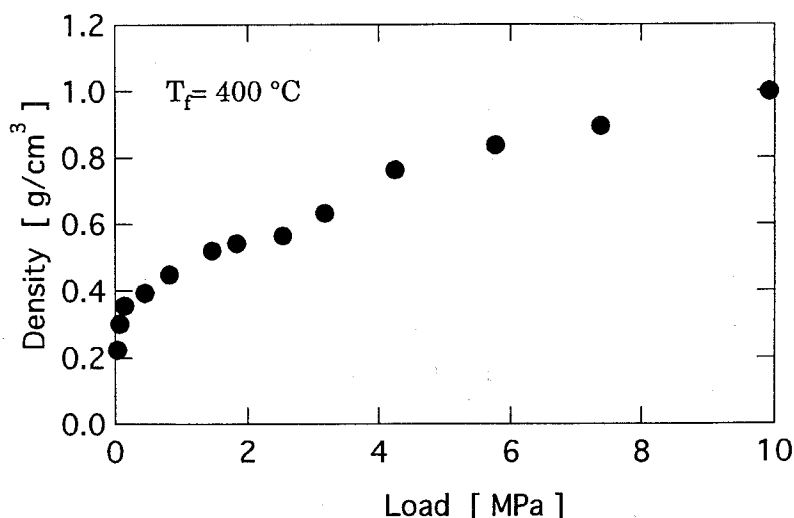
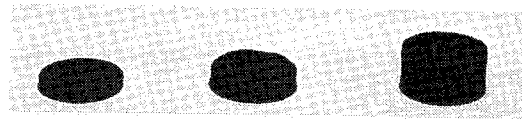


Fig. 5.5 負荷荷重が高密度化後の充填密度に及ぼす影響

ら 1.0 g/cm^3 まで徐々に増加している。このように、熱間成型時の負荷荷重が繊維の充填密度を制御するための重要な操作条件であることが明らかになった。Fig.5.6 に様々な条件で高密度化した F-OF3 の写真を示す。上段は、 0.5 g の OF3 を充填し、負荷荷重 P を変化させたもの、下段は $P = 10 \text{ MPa}$ で試料量を $0.3 \sim 0.8 \text{ g}$ 変化させたものである。充填密度が負荷荷重によって $0.3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ まで大きく変化しており、また試料の充填量が異なっても負荷荷重が同じであれば充填密度はほぼ等しいことがわかる。このことから、充填密度は、最終処理温度や試料の充填量によらず負荷荷重のみによって決まることが明らかになった。しかしながら、Fig. 5.5 からわかるように、充填密度が 0.4 g/cm^3 以下では、小さな負荷荷重の変化で充填密度が大きく変化するため、負荷荷重による充填密度の制御は難しいといえる。そこで 0.4 g/cm^3 の充填密度については、負荷荷重ではなく、F-OF3 の大きさが一定になるようにして高密度化を行った。これはモールドの位置を固定して熱間成型を行ったもので、間接的に負荷荷重を制御する方法といえる。このような方法により、賦活後の HD-ACF の密度を $0.2 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ の広い範囲で制御することができた。

Sample weight(W)=0.50g, $T_f=400\text{ }^{\circ}\text{C}$



$P = 20\text{ MPa}$	2 MPa	0.1 MPa
$\rho = 1.00\text{ g/cm}^3$	0.55 g/cm^3	0.30 g/cm^3
$T = 1.9\text{ mm}$	3.4 mm	6.3 mm

$P = 10\text{ MPa}$, $T_f = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$



$W = 0.30\text{ g}$	0.50 g	0.80 g
$\rho = 1.00\text{ g/cm}^3$	1.03 g/cm^3	1.02 g/cm^3
$T = 1.1\text{ mm}$	1.8 mm	3.0 mm

Fig. 5.6 種々の熱間成型条件で調製したF-OF3

5. 3. 3 繊維の高密度化プロセスの検討

熱間成型時に不融化繊維から高分子のタールが生成し、それがバインダーとなって繊維を成型していることが考えられるが、Fig. 5.4 の OF3 では繊維がタールなどでバインドされている様子は見られない。粉末の OF3 からは熱間成型によって高密度な繊維が得られず、反応管から繊維を取り出した時にばらばらになってしまったことも繊維が高密度化の原因がタールによるバインダー効果ではないことを示している。さらに OF3 の炭化に伴う生成物を分析したところ、主成分は H_2O 、 CO 、 CO_2 であり、タールの生成はほとんど見られなかった。よって繊維は繊維自身で高密度化されていると考えられる。つまり、不融化繊維は、不融化の進行に伴って強度が上昇するが、OF3 でもそれほど強度が高いものではない。熱間成型時には、繊維が圧密された状態で昇温されて強度が高くなっていくため、圧力を開放しても繊維自身のもとに戻らず、圧密された状態を保持しているものと考えられた。

Fig. 5.7 に熱間成型法による繊維の高密度化プロセスの模式図を示す。OF3 の場合、機械的な加圧によって高密度に充填された繊維が加熱されるとともに硬化していき、 400°C 以上で処理されると、機械的な圧力を開放してももとの状態に戻らず、ペレット状の高密度繊維となる。この高密度繊維は、その後炭化・賦活しても高密度な状態を保っている。一方、OF2 の場合は、不融化の程度が低いために繊維の強度が低く、常温で機械的に加圧した時に繊維の一部は破損してしまう。さらに、加熱された時に部分的に溶融する。ACF の場合は、不融化繊維と比較して非常に強度が高いため、機械的な圧力を負荷しても不融化繊維ほどには高密度に充填されない。また、この状態で加熱されても $400\sim 500^\circ\text{C}$ 程度では繊維に変化はおこらないために圧力を開放するとばらばらになってしまい、もはや高密度な状態は保てない。

不融化繊維を熱間成型する本法は、繊維が炭化によって硬化していく性質を利用しているものであり、繊維としてのメリットを失うことなく効率的に繊維を高密度化させる方法といえる。

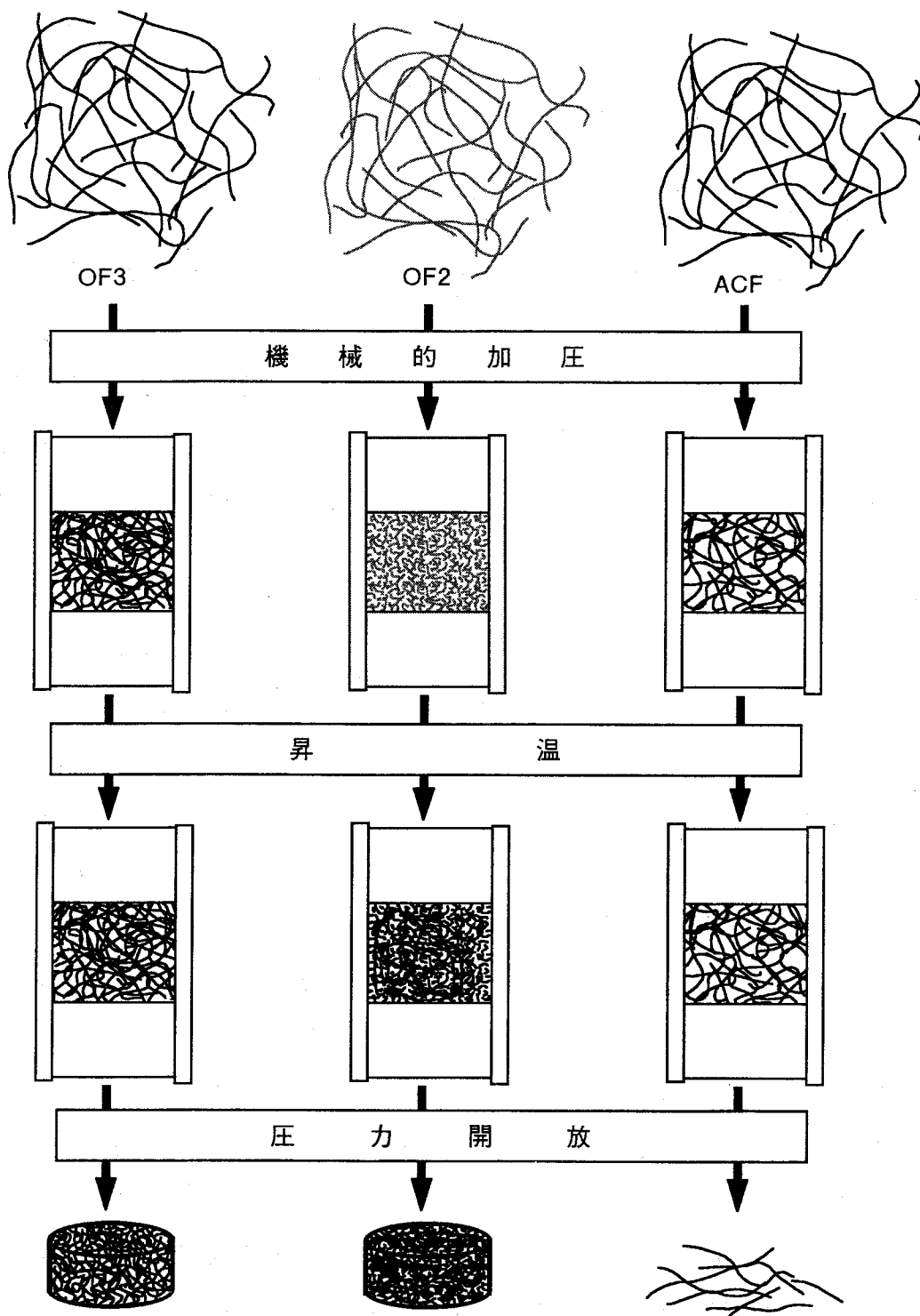


Fig. 5.6 熱間成型法による繊維の高密度化プロセスの模式図

5. 3. 4 高密度繊維の炭化および賦活挙動

高密度繊維の炭化挙動を検討するために、高密度繊維の炭化に伴う重量変化を測定した。Fig. 5.8に OF3 と F-OF3 の炭化に伴う重量変化を示す。重量は OF3 を基準に表しているため、F-OF3 の重量曲線の最初の点は、熱間成型時の F-OF3 の固体収率 (0.857) である。F-OF3 の重量変化を OF3 と比較すると、650℃以上ではほぼ同じである。このことから、熱間成型を経て炭化しても、炭化反応機構は高密度化されていない不融化繊維とほぼ同じであるといえる。以後、炭化後の F-OF3 と OF3 を C-F-OF3、C-OF3 と表記する。

先の議論から、C-F-OF3 と C-OF3 は充填密度のみが異なる繊維であることが明らかになった。しかしながら、賦活工程においては、賦活ガスである H_2O が繊維が高密度に充填されているために繊維のペレットの中央まで拡散できず、ペレットの中心部の繊維が賦活されない可能性がある。そのような状況では、C-OF3 はどの繊維も同じように賦活されるので、C-F-OF3 の賦活速度が C-OF3 の賦活速度よりも遅くなる。この点を検討するために、賦活に伴う重量変化を熱天秤で測定した。重量減少速度は賦活速度に対応すると考えられる。Fig. 5.9 に高密度化されていない炭素繊維と種々の充填密度の高密度炭素繊維の賦活に伴う重量変化を示す。見かけ密度 0.99g/cc の C-F-OF3 は、本研究で最も充填密度が高かった高密度炭素繊維で、最も H_2O が拡散しにくい試料と考えられる。C-F-OF3 の重量減少プロファイルは充填密度によらず、ほぼ C-OF3 のものと同じである。つまり、賦活速度も充填密度によらずほぼ同じであることがわかった。よって最も充填密度の高い C-F-OF3 でもペレット全体で賦活が進行することがわかった。このことから、賦活後の HD-ACF は賦活率が同じであれば高密度化されてない ACF と同じ細孔構造を持つと考えられる。

Fig.5.10 に賦活後の C-F-OF3(HD-ACF)の SEM 写真を示す。賦活率は C-F-OF3 基準で 0.2 である。この写真を見ると、賦活後でも高密度化後の高い充填密度が保たれていることがわかる。また、表面状態にも大きな変化は見られない。

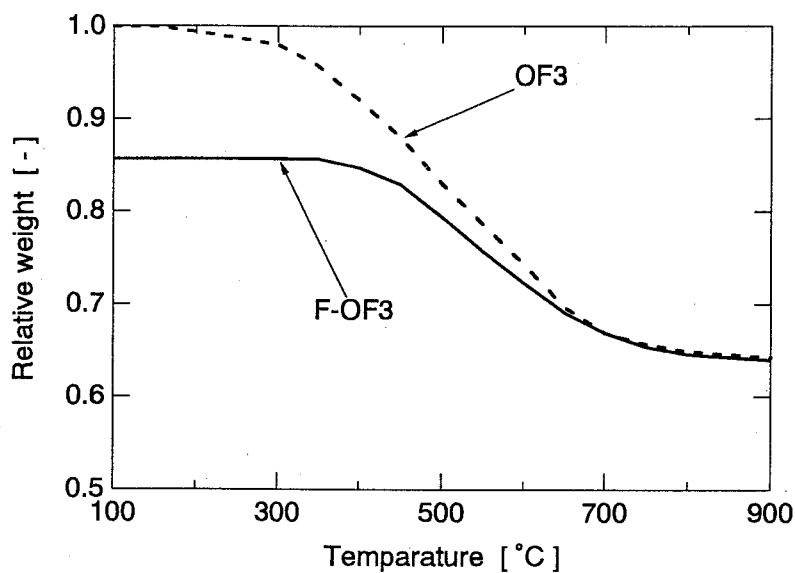


Fig. 5.8 炭化に伴う重量変化に及ぼす高密度化の影響

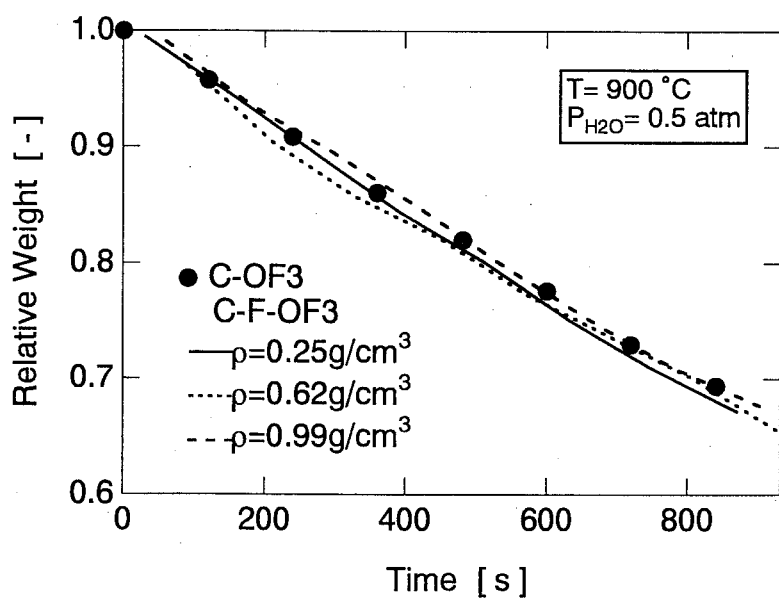


Fig. 5.9 賦活に伴う重量変化に及ぼす高密度化の影響

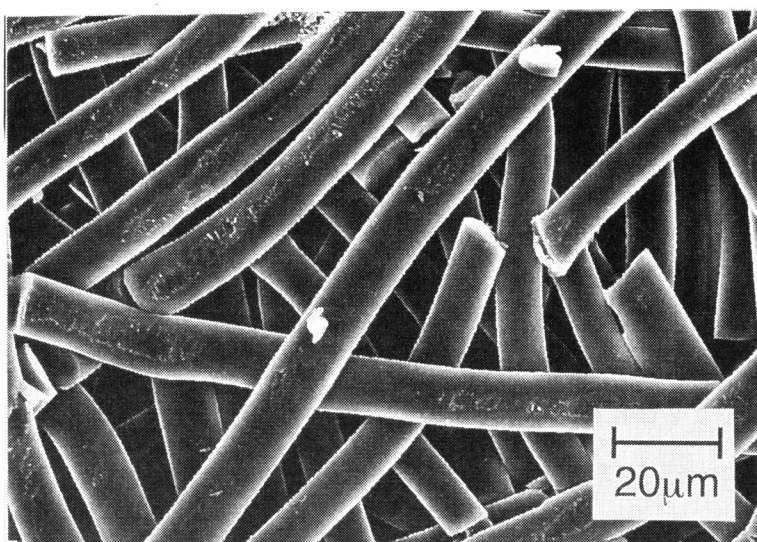


Fig. 5.10 賦活後のC-F-OF3(HD-ACF)のSEM写真

5. 3. 5 HD-ACF のマクロ孔と細孔の分布

Fig. 5.11 に水銀ポロシメーターで求めた様々な充填密度の HD-ACF のマクロ孔の分布を示す。賦活率（炭化繊維基準の重量減少率）は全て 0.2 である。同条件で製造した ACF の繊維内部にはマクロ孔が存在していなかったため、マクロ孔は繊維間の空隙であると考えられる。図中の ϵ と ρ はそれぞれ HD-ACF のマクロ空隙率と充填密度である。マクロ孔の大きさは充填密度が高くなると小さくなっている。マクロ孔径のピークは充填密度が 0.2 から 0.8 g/cm³ に増加すると 30 μ m から 5 μ m に小さくなっている。マクロ空隙率は非常に広い範囲で変化しており、0.2 g/cm³ の HD-ACF で 0.83 である。0.86 g/cm³ の HD-ACF の場合はペレットのほとんどが繊維で占められており、マクロ空隙率は 0.025 しかない。これらの事実もマクロ孔が繊維間の空隙であることを示している。

次に賦活のレベルが充填密度、マクロ空隙率、マクロ孔分布に与える影響を密度が 0.53 g/cm³ の C-F-OF3 の試料について検討した。Fig. 5.12 に賦活率 $X=0, 0.2, 0.4$ の HD-ACF のマクロ孔分布を示す。マクロ孔の容積は、すべて炭化後の試料を基準に表してあるので、賦活の進行に伴う体積の変化を直接比較できる。賦活によって繊維中の炭素が消費されるため、充填密度は賦活の進行に伴い小さくなっている。マクロ孔の体積も賦活の進行に伴い小さくなっている。HD-ACF の見かけの体積 V は、見かけ密度と賦活率を用いて、以下のように表される。

$$V [\text{cm}^3/\text{g-CF}] = (1-X)/\rho$$

V は、炭化後の 1.89 cm³/g から $X=0.2$ で 1.67 cm³/g、 $X=0.4$ で 1.43 cm³/g と賦活の進行に伴って小さくなっている。そのため、本法で HD-ACF を製造する時には、賦活の進行に伴う体積の変化を考慮する必要がある。

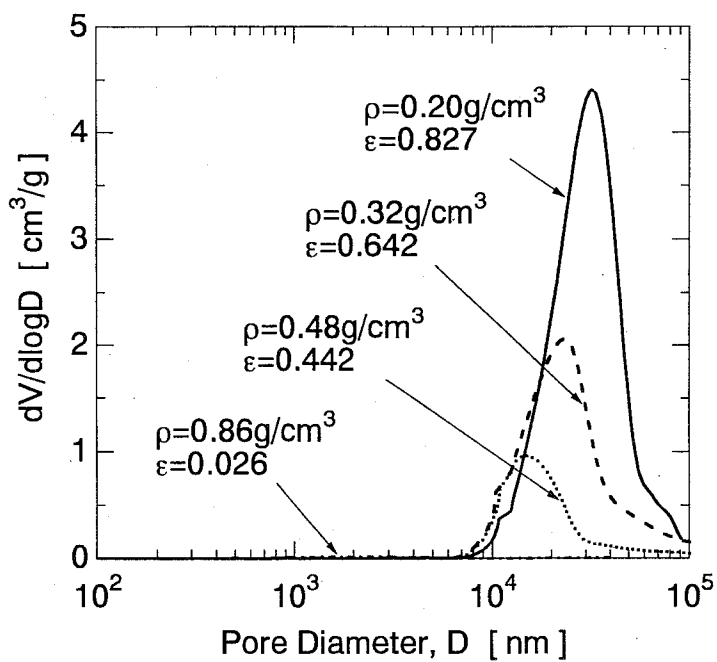


Fig. 5.11 様々な充填密度のHD-ACFのマクロ孔分布

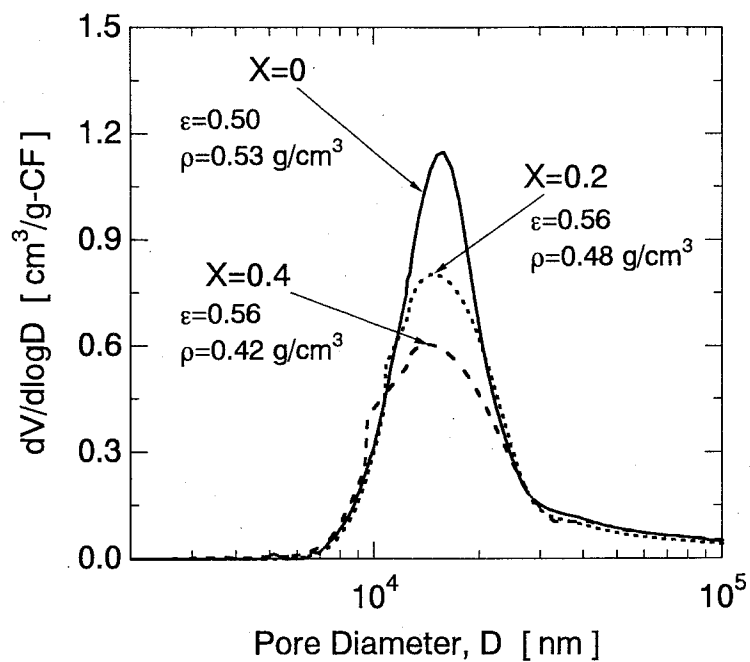


Fig. 5.12 賦活に伴うHD-ACFのマクロ孔分布の変化

Fig. 5.13 と Fig. 5.14 に同じ炭化・賦活条件で製造した HD-ACF と高密度化されていない ACF の窒素の吸着等温線と細孔容積分布を示す。窒素の吸着等温線を見ると、HD-ACF は ACF と賦活率が同じであればほぼ同じ吸着等温線が得られることがわかる。よって、HD-ACF の累積細孔容積分布も ACF とほぼ同じで、細孔は 1 から 2 nm に多く分布している。これらの結果は、先に推定していたように、高密度化のプロセスは、繊維の細孔の形成機構に影響を与えないことを示している。このように本法によって、バインダーを一切用いずに細孔構造を変えることなく、繊維間の空隙率のみを変化させることができた。

本法で製造した HD-ACF は、ペレットにクラックが発生したり、炭素の粉が付着していることはなかった。Table 5.3 に本法で製造した HD-ACF の充填密度を示す。比較のためにフェルトやペーパーなど様々な形態の ACF と粒状活性炭の典型的な充填密度も示した。HD-ACF は $0.2\sim 0.86\text{g/cm}^3$ という非常に幅広い範囲で充填密度を変えられることがわかる。最も充填密度の高い HD-ACF の充填密度は 0.86g/cm^3 で、いかなる形態の ACF や粒状活性炭よりもはるかに充填密度が高い。本法では充填密度だけでなく形も自由に選べるので、HD-ACF は様々な系に適用できるものと考えられる。

Table 5.3 本法で製造した HD-ACF と種々の形態の活性炭の充填密度の比較

	bulk density
HD-ACF	$0.2\sim 0.86\text{g/cm}^3$
ACF (felt)	$0.03\sim 0.1\text{g/cm}^3$
ACF (cloth)	$0.15\sim 0.3\text{g/cm}^3$
ACF (paper)	$0.1\sim 0.3\text{g/cm}^3$
granular AC	$0.45\sim 0.55\text{g/cm}^3$

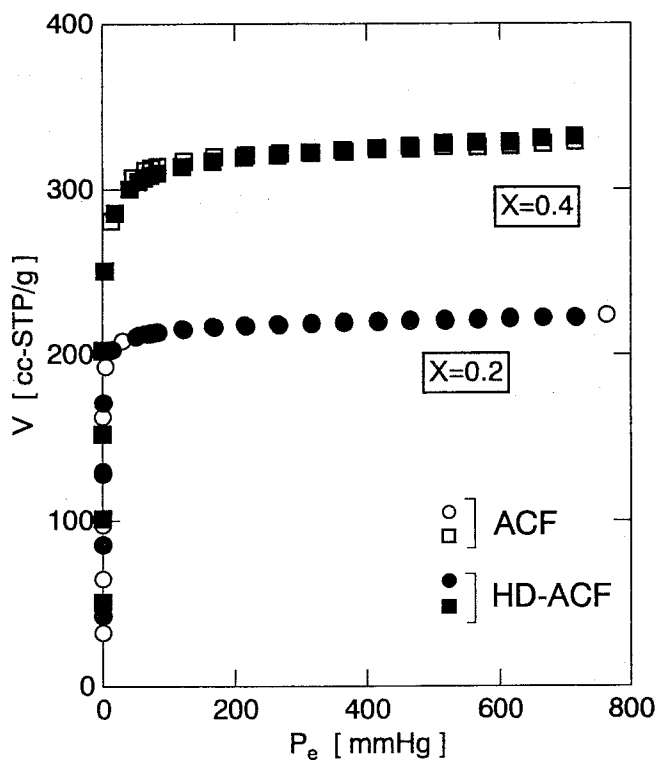


Fig. 5.13 HD-ACFと高密度化されていないACFの

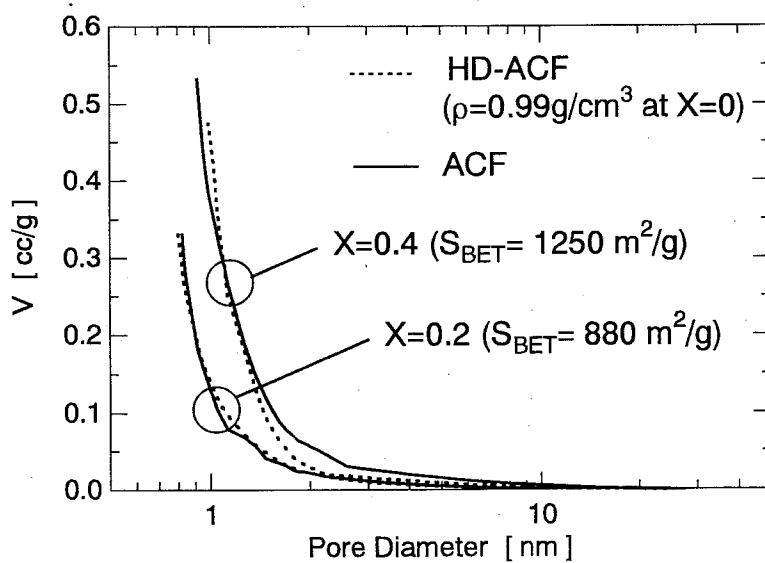


Fig. 5.14 HD-ACFと高密度化されないACFの累積細孔容積分布の比較

5. 4 結 言

活性炭素繊維（ACF）の欠点の一つである充填密度の低さを克服するために、熱間成型法を用いて、バインダーを使用することなしに高密度に充填された ACF（HD-ACF）の製造を試みた結果、以下の知見を得た。

1. 不融化繊維を熱間成型によって高密度化し、その後炭化・賦活することにより、バインダーを全く使用せずに 0.86 g/cm^3 という非常に高い充填密度の HD-ACF を製造することができた。この方法ではピッチ繊維の不融化レベルを通常と比較して、より高くしなければいけないが、粉碎やバインダーとの混合プロセスは必要なく、より簡便な方法である。
2. 熱間成型時に繊維に負荷する荷重を変えることにより、HD-ACF の充填密度を制御することができた。また、熱間成型中に繊維の体積を一定に保つ方法と組み合わせることにより、HD-ACF の充填密度を容易に $0.2 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ の非常に広い範囲で制御することができた。
3. 本法では、不融化繊維が高密度な状態で昇温されて強度が高くなっていくために、熱間成型後に負荷荷重を開放しても繊維は高密度な状態を保っている。そのため、炭化・賦活工程でも繊維がばらばらになることなく高密度な HD-ACF を製造することができた。
4. 熱間成型による高密度化のプロセスは、繊維の炭化や賦活挙動に影響を与えず、炭化・賦活条件が同じであれば HD-ACF の細孔構造は高密度化されていない ACF とほぼ同じである。そのため、熱間成型の条件を変えることにより、細孔構造が同じで、様々な充填密度の HD-ACF を製造できる。また、この様にして製造した HD-ACF は、炭素粉末の発生は見られず、形や密度を自由に変えることができるので、種々の系に応用できると考えられる。

【この章で用いた略語・記号一覧】

a	不融化時の昇温速度 [K/min]	T_h	不融化時の最終温度 [°C]
ρ	HD-ACF の充填密度 [g/cm ³]	t_h	T_h での保持時間 [min]
V	HD-ACF の見かけの体積 [cm ³ /g-CF]	Y	不融化収率 [-]
ε	HD-ACF の空隙率 [-]	T_f	熱間成型時の最終温度 [°C]
X	賦活率 [-]	P	熱間成型時の負荷荷重 [Pa]

【引用文献】

- 1) Y. Nakahigashi and T. Maeda, Japanese Patent, JP04310237(1992)
- 2) N. Sakai, Japanese Patent, JP06211994(1994)
- 3) T. Hayashi, Japanese Patent, JP07124470 (1995)
- 4) S. Sudo, and T. Sudo, Japanese Patent, JP09067749(1997)
- 5) M. Yoshida, S. Hanatani and M. Sumi, Japanese Patent, JP05147913 (1993)
- 6) H. Kamigaki, Y. Otake, K. Sakai and T. Maeda, Japanese Patent, JP04004040(1992)
- 7) M. Hara and N. Toshiro, Japanese Patent, JP08253305 (1996)
- 8) G. M. Kimber, M. Jagtoyen, Y. Q. Fei and F. J. Derbyshire, *Gas sep. Purif.*, **10**, 131 (1996)
- 9) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109(1964)
- 10) K. Miura, H. Nakagawa, D. Tsutsumi, T. Fujisawa and K. Niwa, *Tetsu to hagane*, **82**, 399(1996)

第6章 HD-ACF の電気二重層キャパシタ電極への応用

6. 1 緒 言

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) は、活性炭電極の表面と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積するコンデンサで、活性炭の比表面積が非常に大きいため、アルミ電解コンデンサに対して非常に多くのエネルギーを蓄積できる。EDLC の電極としては、天然資源由来の活性炭¹⁾や活性炭素繊維^{2) 3)}、カーボンエアロゲル^{4) 5)} など様々なものが現在までに提案されているが、活性炭素繊維は高容量キャパシタ電極用活性炭として注目されている。緒論でも述べたように、活性炭電極には高い充填密度と電気伝導度が求められる。たとえば活性炭粉末をフェノール樹脂で硬化させてから再度焼成し、密度が $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ の非常に密度の高い活性炭作成している⁶⁾。

前章では、 0.8 g/cm^3 もの高い充填密度の ACF (HD-ACF) を簡便な方法で製造することに成功した。この HD-ACF は、バインダーを含んでいない上に、繊維の状態であるために、電気伝導度も高く、電極として非常に適していると考えられる。本章では、この HD-ACF の応用として、EDLC の電極に使用し、HD-ACF の EDLC 電極としての適応性を検討した。

6. 2 実 験

6. 2. 1 電極の作成

等方性ピッチから調製した活性炭素繊維を電極の材料として用いた。活性炭素繊維は、高密度化した HD-ACF も高密度化していない ACF も前章の OF3 の不融化繊維を炭化・賦活することによって調製した。炭化・賦活条件は前章と同じである。

本研究では、HD-ACF、ACF、ACF-binder、ACF-sheet の 4 種類の形態の電極を用いた。Fig. 6.1 に各電極の製造手順を示す。HD-ACF は前章と同様に不融化繊維を熱間成型で高密度化した後に炭化・賦活することによって製造した。HD-ACF の直径は約 15mm、充填密度は $0.26\sim 0.8\text{g/cm}^3$ (賦活率=0.2 の場合)、厚さは 0.3~1.2mm に変化させた。ACF、ACF-binder、ACF-sheet は、すべて高密度化していない ACF から製造した。ACF は高密度化していない繊維状の ACF をそのまま用いた。ACF-binder は ACF に対して 35%のフェノール樹脂をバインダーとして加えて成型した電極である。ACF-sheet は粉末にした ACF に対して 5 wt%の PTFE (テフロン) をバインダーとして混合し、ハンドプレスを用いて集電体 (Ni メッシュ) に圧着させた電極である。ACF-sheet は 0.1mm 以下の非常に薄いシート状の電極で、製造工程が煩雑な上に薄いものしか製造できないので、工業的には電極として使用できないと考えられるが、電極との密着性に優れていることから、繊維の持つ最大の静電容量を示すと考えられる。

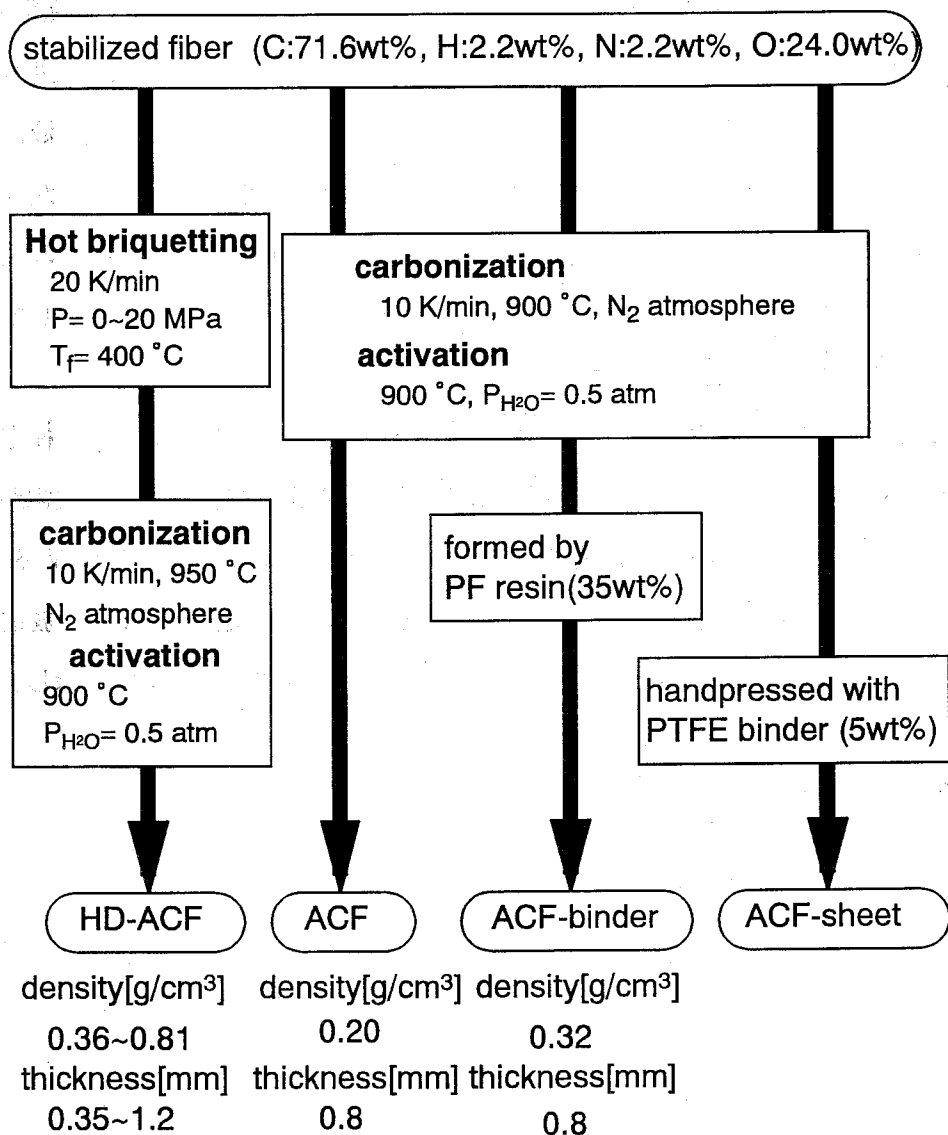


Fig. 6.1 各電極の製造手順

6. 2. 2 充放電実験

Fig. 6.2 に本研究で使用したキャパシタ用セルの構造を示す。ガラス繊維濾紙 (20 mm×50 mm) をセパレータとして用い、それを電極、Ni メッシュ (集電体)、フェノール樹脂板で挟み込んでセルとした。電気二重層キャパシタの電解液は、大きく分けて、水溶液系と有機系が挙げられるが、本研究では、電気伝導度が高い水溶液系で充放電を行った。電解液には 1 mol/dm^3 の KCl 水溶液を用い、組み立てたキャパシタセルを電解液中に浸し、デシケータ中で 20 分間真空脱気処理をして細孔中の空気を電解液と入れ替えた。

Fig. 6.3 に本研究で用いた充放電装置の概略を示す。充放電実験は、二極方式で、ポテンショスタット (北斗電工, Model HA-303) を用いて定電圧の充放電から容量を求めた。まず予備的な充放電実験として、30 分間充電電圧である 0.8V を EDLC セルに印加した後に電極間を短絡し、放電を行った。充電電圧は 0.8V、放電電圧は 0V で、充放電時間は 10 分とした。充放電時の電流値はレコーダに記録し、それを積分することで容量を求めた。

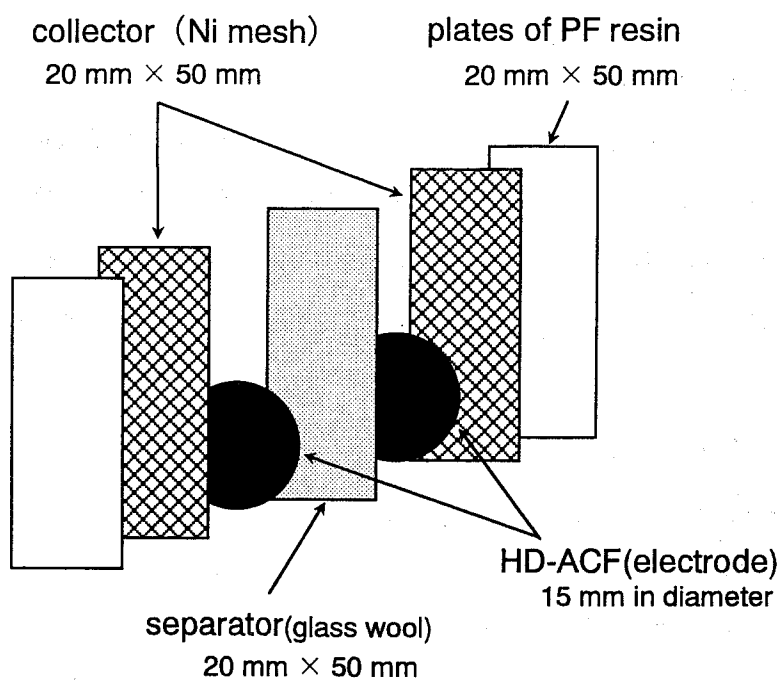


Fig. 6.2 使用した キャパシタの構造

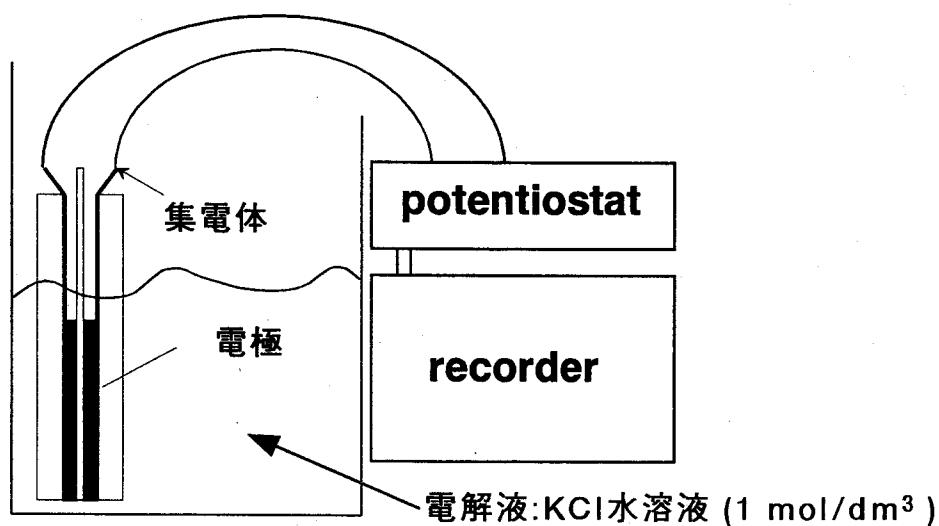


Fig. 6.3 充放電装置図

6. 3 結果と考察

6. 3. 1 EDLC セル基準での放電速度と放電量

Fig 6.4 に充填密度 0.81 g/cm^3 の HD-ACF (直径: 15 mm, 厚さ: 0.82 mm, 賦活率: 0.2) を電極に用いた EDLC セルから得られる放電電流値と放電量の経時変化を示す。放電量は $t=0$ から放電した電流を積分したものである。放電電流は、放電初期で非常に高く、その後急激に減少している。10 分後の放電量は、 22.67 C/g であったが、10 分後の放電量に対して、放電開始後、60 秒で 81.7 %、100 秒で 89.4 %、300 秒で 97.1 % 放電しており、非常に早く放電できることがわかる。次に電極の種類による放電特性の違いを検討する。

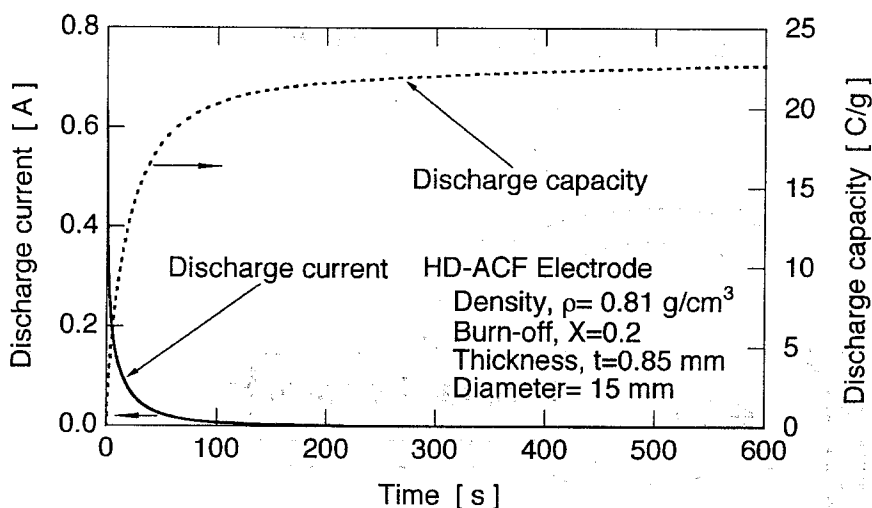


Fig. 6.4 放電電流と放電量の経時変化の一例

Fig. 6.5 に EDLC セル基準の放電電流値の経時変化を示す。全ての電極は直径 15mm、厚さ 0.8mm で同じ大きさであるので、Fig. 6.5 の放電電流値は、同じ大きさのキャパシタから得られる放電電流値に相当する。HD-ACF 電極を用いた場合、

いずれの電極でも ACF 電極を用いた場合より放電電流値が大きい。HD-ACF 電極について充填密度の影響を見ると、初期電流値はあまり充電密度によらず、0.7～1.0A であるが、経時変化を見ると、充填密度が高い HD-ACF 電極の方が高い電流値を保持している。ACF-binder 電極の場合は、放電電流値が ACF 電極の場合よりも非常に小さい。

Fig. 6.6 に放電時間 10 分後の放電量を示す。放電時間については 30 分の場合も測定したが、放電時間 10 分の場合とほとんど同じであったので、本研究では、放電量は放電時間 10 分の場合で評価した。HD-ACF 電極を用いた場合、放電量はどの充填密度でも ACF 電極を用いた場合よりも多く、充填密度に比例して放電量が多くなっている。最も充填密度の大きい HD-ACF 電極 (0.81g/cm^3) の放電量は、5.8 C にもなり、実に ACF 電極の 4～5 倍の放電量である。ACF-binder 電極の場合は、ACF 電極の場合よりも放電量は小さいが、Fig. 6.5 の放電速度で見られた程大きな差はない。つまり、初期電流値が大きい電極の方が必ずしも放電量が大きいとは限らず、両者には異なる要因が影響していることを示している。

初期電流値（放電速度）は、キャパシタの出力と関係しているため、EDLC の電極としての性能は、放電容量の大きさのみならず、放電速度の速さも非常に重要である。Fig. 6.5 と Fig. 6.6 から、HD-ACF を電極に用いることによって、初期電流値にほとんど影響を与えずに電極容積当たりの容量を増加させることができたので、HD-ACF は EDLC の電極に非常に適していると考えられる。

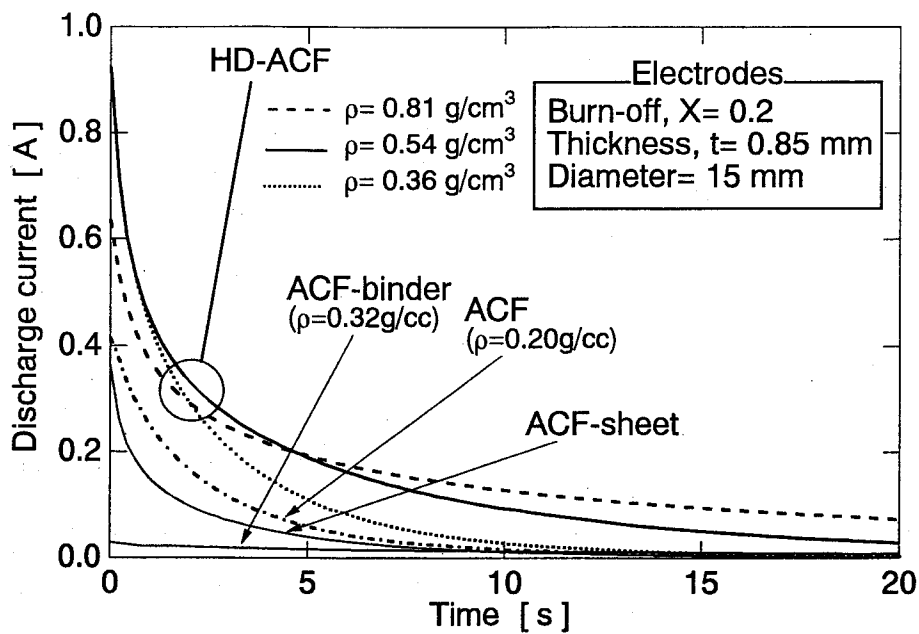


Fig. 6.5 各種電極を用いたEDLCの放電電流値の経時変化

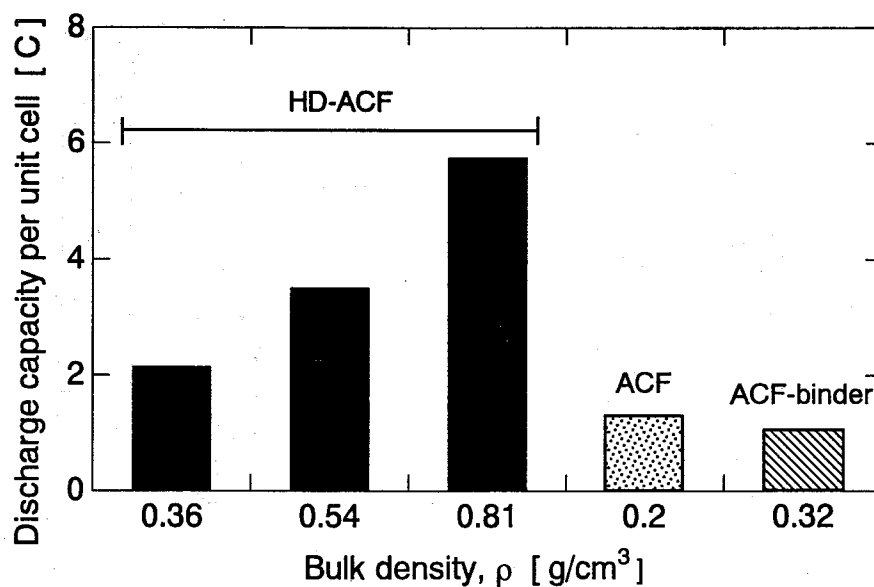


Fig 6.6 各種電極を用いたEDLCの放電量の比較

6. 3. 2 電極質量基準の放電容量

HD-ACF 電極において、電極中の繊維がどの程度有効に充放電に使われているかを検討するために、電極質量基準の放電量を計算した。Fig. 6.7 に各電極質量基準の放電量を示す。HD-ACF 電極の電極質量基準の放電量は、充填密度によらず ACF-sheet 電極とほぼ同じである。このことは、HD-ACF 電極において、全ての繊維が有効に充放電に使用されており、熱間成型によって効率よく繊維を充填できたことを示している。それ故、Fig 6.6 で見られたように、HD-ACF 電極が非常に大きい放電量を示したといえる。ACF 電極の場合は、明らかに HD-ACF 電極や ACF-sheet 電極よりも電極質量基準の放電量が小さい。ACF 電極は、HD-ACF 電極や ACF-sheet 電極と同じ細孔構造を持っているので、細孔構造に起因するものではない。おそらく繊維の充填が不十分なために、電極の電気伝導度が低い部分が存在し、充放電に使用されない部分（繊維）が存在しているためだと考えられる。つまり ACF を

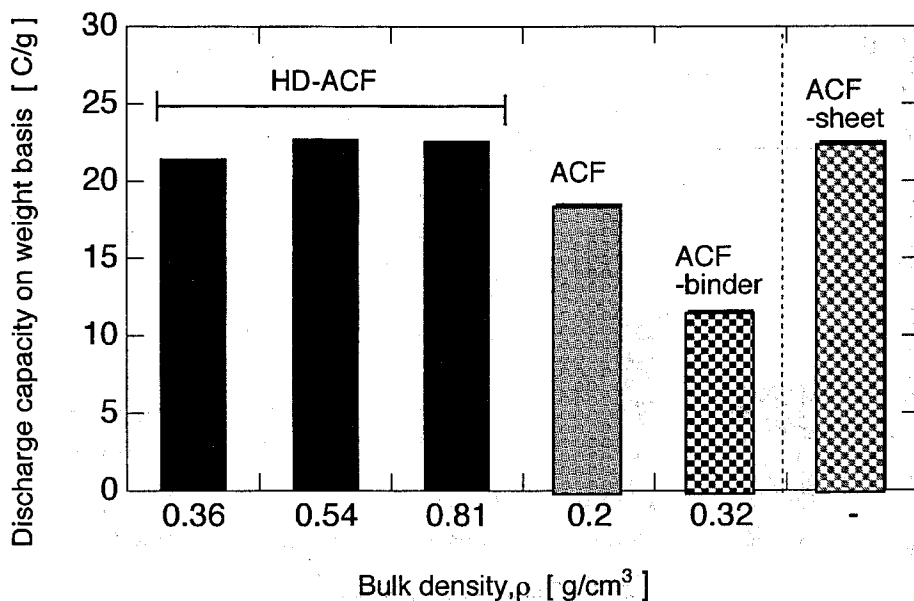


Fig. 6.7 EDLC に各電極を用いた場合の電極質量基準の放電容量

そのまま電極に使用する場合は、編み込むなどの工夫をして全ての繊維が有効に使われるようにする必要があると思われる。ACF-binder 電極の場合も、HD-ACF 電極や ACF-sheet 電極よりも電極質量基準の放電量は小さいが、放電速度が非常に遅かったのも、バインダーであるフェノール樹脂が細孔を閉塞させていたり、電極の電気伝導度を低くしていると考えられる。

6. 3. 3 HD-ACF 電極の厚さが放電速度と放電量に及ぼす影響

先の検討により、HD-ACF が EDLC の電極に非常に適していることがわかった。ここでは、さらに HD-ACF 電極の厚さが放電速度と放電量に及ぼす影響を検討した。EDLC はセパレータ、電極、集電体および外装からなっており、電極を厚くすることができると EDLC 中で電極の占める割合を大きくすることができるために EDLC の性能向上につながると考えられる。Fig. 6.8 と Fig. 6.9 に HD-ACF 電極の厚みが放電電流の経時変化と放電量に及ぼす影響を示す。放電量については、EDLC セル基準のものを黒いバーで、電極容積基準のものを白抜きのバーで示す。初期電流値は電極の厚みによらずほぼ同じであるが、経時変化を見ると、電極の厚みが厚い方が高い電流値を保持している。そのため、放電量も電極の厚みに比例して大きくなっており、電極容積基準の放電量も厚みによらずほぼ同じである。これは、繊維を切らずに長いまま充填できたので、電極の電気伝導度がよく、全ての繊維が効率よく使用できたためと考えられる。よって、HD-ACF 電極においては、電極の大型化にも対応できると考えられる。例えば粉末活性炭を EDLC 電極に用いる場合は、粒子間の接触抵抗を減らすために大きな圧力で加圧・保持する必要があるため、電極の大型化は困難であるといわれている。

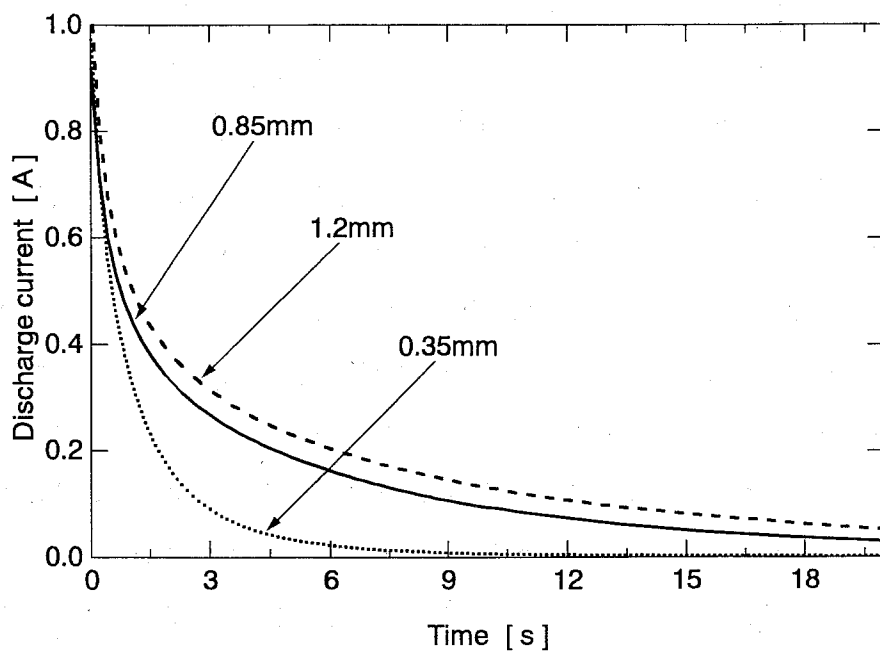


Fig. 6.8 HD-ACF電極の厚みがEDLCの放電速度に及ぼす影響

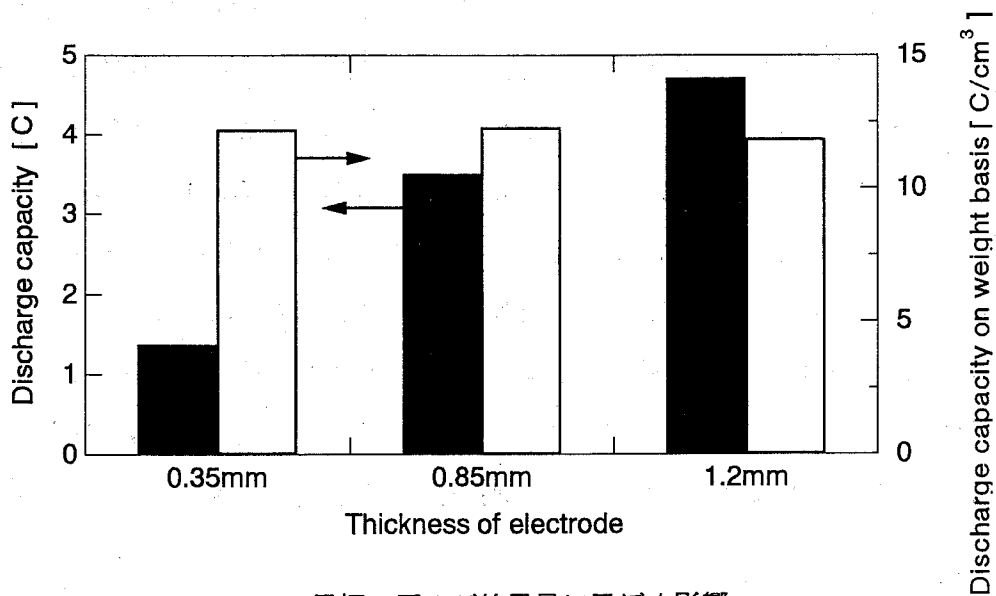


Fig. 6.9 電極の厚みが放電量に及ぼす影響

6. 3. 4 HD-ACF の賦活率が放電速度と放電量に及ぼす影響

電極のどのような特性が EDLC の初期電流値と放電量に影響を与えているかを検討するために、異なる細孔構造を持つ HD-ACF を賦活率を変えることによって調製した。Fig. 6.10 と Fig. 6.11 に様々な賦活率の HD-ACF を電極に用いたときの放電電流値の経時変化と放電量を示す。電極は全て同じ充填密度 (0.54g/cm^3) の高密度炭素繊維を賦活させた HD-ACF を用いた。比較のために Fig. 6.11 には HD-ACF の S_{BET} (BET 法による表面積) も併記した。初期電流値を見ると、賦活率 $X=0$ から $X=0.1$ になると 0.13 A から 0.77 A まで急激に増加しているが、 0.1 以上の賦活率ではほとんど賦活率の影響はない。一方、放電量については賦活率が高い方が放電量が大きくなっているが、 $X=0$ の 14.7 C/g から $X=0.1$ の 21.1 C/g まで増加した後は、わずかに増加しているだけである。このように賦活率 0.1 以下では、賦活率に対する初期電流値と放電量の依存性が明らかに異なることがわかった。

賦活率の増加に伴い HD-ACF の細孔径は大きくなるのに対し、HD-ACF の電気伝導度は小さくなると考えられる。よって、 $X=0$ の HD-ACF 電極を用いた場合の低い初期電流値はおそらく K^+ もしくは Cl^- イオンの拡散速度が HD-ACF の細孔内では小さいためだと考えられる。賦活率が 0.1 以上では、細孔内でのイオンの拡散抵抗が無視できる程小さくなるために、細孔内でのイオンの移動速度にほとんど影響を与えなかったと考えられる。放電量に関しては、電極の表面積と表面構造が影響を与えていると考えられる。Fig. 6.11 に見られるように、HD-ACF の表面積が大きくなるに従い放電量も大きくなっているが、表面積の変化とは明らかに異なっている。例えば、炭素網平面において、基底面とエッジ面とでは電気二重層容量が異なり、エッジ面の方が 10 倍程度容量が大きいという報告^{7) 8)} もされており、放電量を増加させるためには、単に表面積だけでなく細孔構造や表面構造考慮に入れる必要がある。

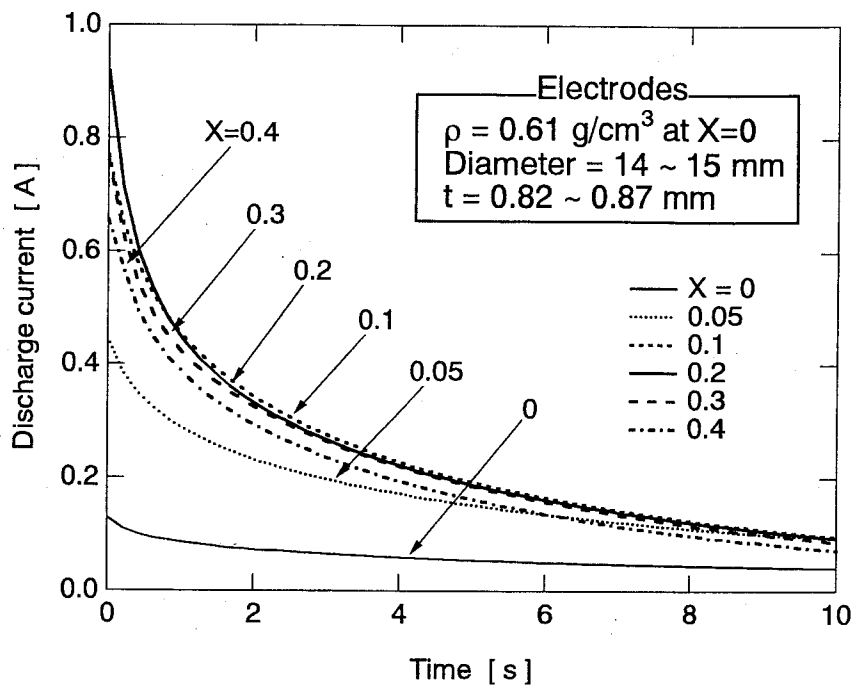


Fig. 6.10 HD-ACF電極の賦活率が放電電流値に及ぼす影響

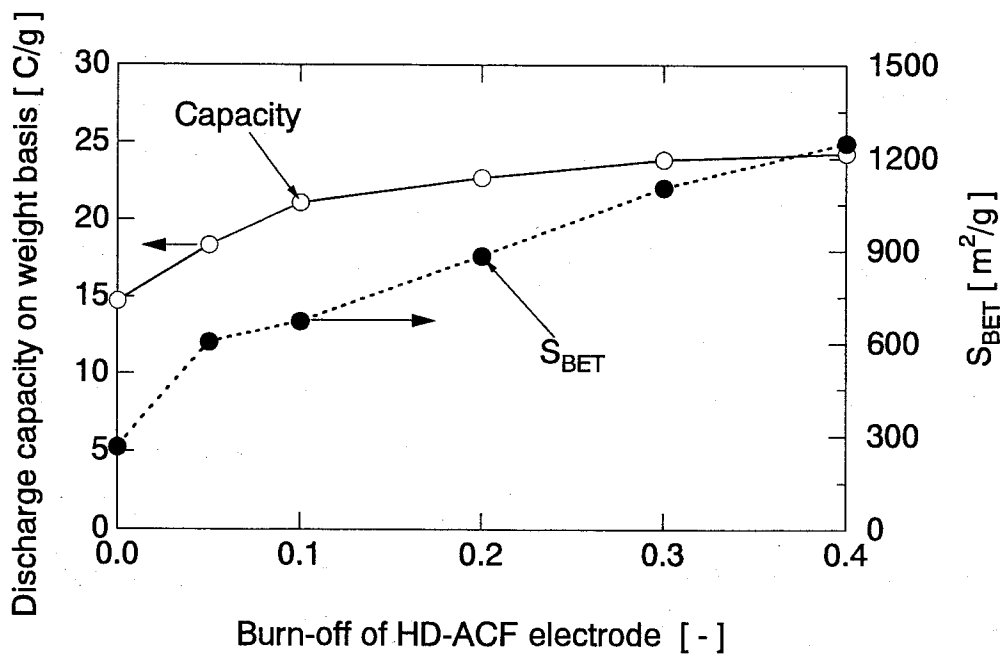


Fig. 6.11 HD-ACF電極の賦活率と放電容量、BET表面積の関係

6. 3. 5 電解液の濃度が放電速度と放電量に及ぼす影響

これまでの結果から、放電量は HD-ACF の充填密度や厚みによって大きく異なっていたが、初期電流値はいずれの場合も最大 1 A 程度であることがわかった。そのため、初期電流値が電極以外の他のファクターの影響を大きく受けていると考えられた。初期電流値に影響を与えるファクターとしては電解質が考えられる。電解質の影響を検討するために、異なる濃度の電解液を用いた。Fig. 6.12 と Fig. 6.13 に種々の濃度の KCl 水溶液を電解液に用いた時の放電電流値の経時変化と放電量を示す。KCl は強電解質なので、濃度はほぼ電気伝導度に比例していると考えられる。電極には充填密度 0.48g/cm^3 の HD-ACF ($X=0.2$) を用いた。初期電流値は、電解液の濃度で大きく異なっており、高濃度の電解液の方が高く、ほぼ電解液の濃度に比例している。一方、放電量を見ると、電解液の濃度が高い方が放電量も多いが、この濃度範囲ではあまり濃度の影響は大きくない。よって先の電解液の濃度に比例して初期放電電流値が大きくなっていたのは、電解液の電気伝導度が初期放電電流値に非常に大きな影響を与えたためと考えられる。また、このことから、HD-ACF 電極の充填密度や厚みを変えて充電量の異なる電極を使用しても、初期放電電流値にあまり影響を与えなかったのは、初期放電電流値が電解液の電気伝導度の影響を大きく受けているためだと判断できた。つまり、放電初期で放電速度を上げるためには、電解液の電気伝導度を上げる必要があるといえる。

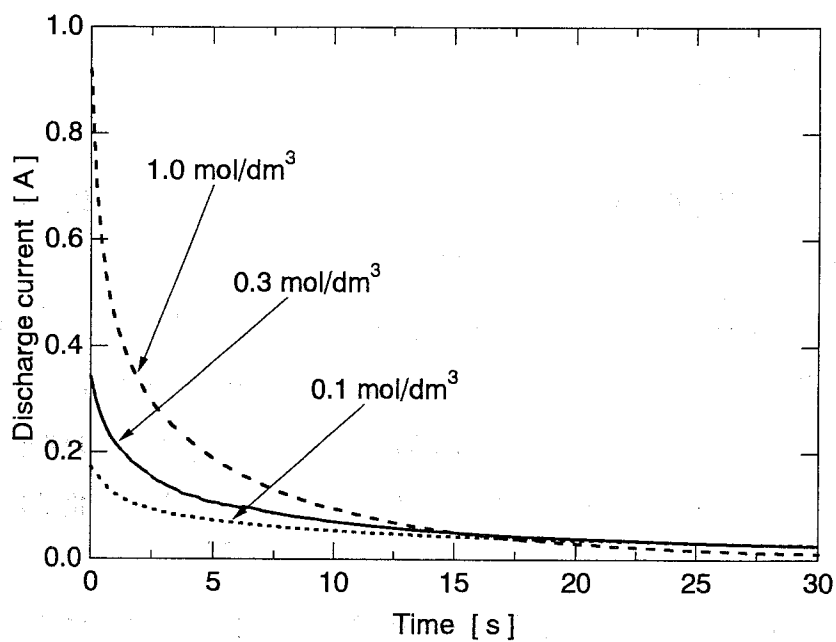


Fig.6.12 電解液の濃度が放電電流値に及ぼす影響

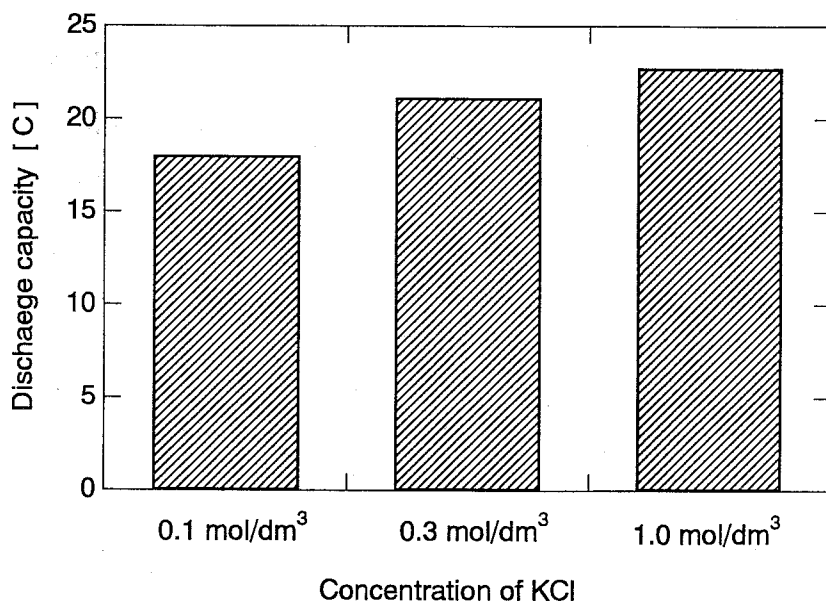


Fig.6.13 電解液の濃度が放電量に及ぼす影響

6. 4 結 言

高密度活性炭素繊維（HD-ACF）を電気二重層キャパシタの電極に使用し、その適用性を検討したところ、以下の知見を得た。

1. HD-ACF を電極に用いた電気二重層キャパシタは、高密度化していない ACF を電極に用いたキャパシタよりも放電流が大きく、HD-ACF の充填密度が高いほど放電量が多くなった。特に最も充填密度の高かった HD-ACF (0.86 g/cm^3) を電極に用いたキャパシタの放電量は、ACF 電極のキャパシタの放電量の 4～5 倍にもなった。
2. HD-ACF 電極質量あたりの放電量は、充填密度によらず 22C/g 程度であった。この値は、非常に薄いシート状の電極とほぼ同じであり、HD-ACF 電極では全ての繊維が充放電に有効に利用されていると考えられた。HD-ACF 電極は、電極の厚さを厚くしても、電極容積あたりの放電量はほとんど低下せず、電極の大型化にも対応できると考えられた。また、賦活率の大きな HD-ACF を電極に用いると、放電量も増加した。しかし、賦活率 0.2 以上では表面積の増加量に対して放電量の増加量は非常に少なく、キャパシタの放電量は、電極の表面積以外の要因にも影響を受けることが明らかになった。
3. 初期放電電流値は、キャパシタの出力と関係するので非常に重要であるが、HD-ACF 電極の充填密度を上げて、厚くしてもあまり影響を受けなかった。電解液の濃度を变化させたところ、初期放電電流値は電解液の濃度とほぼ比例関係にあり、初期放電電流値が電解液の電気伝導度と密接な関係を持っていた。

以上の結果から、HD-ACF は電気二重層キャパシタの電極に非常に適した材料であることがわかった。

【この章で用いた略語・記号一覧】

X 賦活率 [-]

S_{BET} BET 表面積 [m^2/g]

【引用文献】

- 1) 関戸聰、吉野庸三、村中孝義、森元, 電気化学, **48**, 40-45(1980)
- 2) A. Nishino, A. Yoshida and I. Tanahashi, US Patent, 4,562,511(1985)
- 3) A. Yoshida , A. Nishino, I. Tanahashi and Y. Takeuchi, US Patent, 4,597,028(1986)
- 4) S.T. Mayer, R.W. Pekala and J.L. Kaschmitter, *J. Electrochem.,. Soc.*, **140**,446-451(1993)
- 5) C. Lin, J.A. Ritter and B.N. Popov, Proc. 23rd biennial Conference on Carbon Vol II, 160-161, 1997(State Colledge)
- 6) 吉備ゆかり、斎藤貴之、井上芳樹、稲川昌子、越智篤, 電気製鋼, **69**, 109-115(1998)
- 7) J. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 257-276(1972)
- 8) J. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 313-322(1975)

総 括

多孔質炭素は、強度が高く、耐腐食性や耐熱性に優れるといった吸着剤として優れた長所を持っているにもかかわらず、未だ経験的に取り扱われることが多く、未知の部分が多い材料である。本論文では、そのような多孔質炭素をより高機能材料として利用していくための製造と応用に関する研究を行った。

第Ⅰ編では、吸着剤として最も重要な細孔径の制御法の開発を目的として、合成高分子樹脂を原料として細孔の形成過程を考察するとともにその制御法を検討した。

第1章では、種々のフェノールを原料として多孔質炭素を調製し、炭化温度やフェノールの種類、原料樹脂の架橋度が細孔構造に及ぼす影響を検討した。レゾール型のフェノール樹脂とピロガロール樹脂を 600℃で炭化することにより、0.4～0.45nm の均一な細孔を持つ多孔質炭素の製造に成功した。また、ナフタレンジオール樹脂の炭化挙動を検討した結果、炭化中に未反応のナフタレンジオールを揮散させることによって細孔を形成させる可能性が示唆された。さらに、1 環であるピロガロールと2環であるナフタレンジオールを1：1に混合して調製した樹脂を炭化することにより、単独の樹脂では存在しなかった 0.5nm 以上の大きな細孔の形成に成功した。原料樹脂の架橋度は、炭化後の樹脂の細孔構造にあまり影響を与えないことも明らかにした。

第2章では、廃棄物利用も念頭において廃イオン交換樹脂の炭化を実施し、均一な細孔を持つ分子ふるい炭素の製造を試みた。その結果、二種類の廃イオン交換樹脂から、新樹脂の炭化物には存在しない 0.35～0.45nm の細孔を持つ多孔質炭素を製造することができた。この多孔質炭素の CH_4 と CO_2 の吸着等温線を測定したところ、分子ふるい炭素として十分利用できることがわかった。これらの多孔質炭素は、球形を保っている上に非常に硬く、吸着剤として利用する上で工業的にも大きなメリットがあった。さらにこれら樹脂の炭化挙動を検討した結果、樹脂中のイオ

ン交換性のカルシウムが均一な細孔の形成に働いていることがわかった。

第3章では、前章で示唆されたイオン交換性のカチオンが細孔形成に及ぼす影響を検討するために、種々のカチオンで交換したイオン交換樹脂の炭化挙動と炭化物の細孔構造を詳細に検討した。炭化物の細孔構造は交換するカチオン種、交換量、炭化温度の影響を大きく受けることを明らかにした。さらに、多価のカチオンは樹脂中でイオン交換基とイオン架橋を形成するために、官能基の分解特性を変化させるとともに樹脂が炭化中に熔融するのを防ぎ、また炭化物中に残存することによって、pillar の役割をして細孔を形成させていることを明らかにした。

第Ⅱ編では、高性能な活性炭と言われている活性炭素繊維（ACF）に着目し、その製造と応用に関する検討を行った。

第4章では、ACF の製造工程で問題となっている不融化反応について、反応中に化学吸着する酸素量を定量的に測定するとともに酸素同位体を用いて Square-Input Response 法によって反応機構を解析した。不融化反応では、酸素の化学吸着に付随して H_2O が生成し、 CO と CO_2 の生成反応は化学吸着酸素量にはあまり影響を与えてないことを明らかにするとともに、 H_2O は酸素が化学吸着して生成する過酸化物が分解して生成することを推定した。また、不融化条件が炭化後の繊維の引張強度と引張弾性率に与える影響を検討した。強度は不融化繊維中の化学吸着酸素量が 4 mol/kg 付近で極大値を持つが、不融化時の昇温速度が小さい方が強度が高いことがわかった。弾性率は不融化繊維中の化学吸着酸素量が多い方が低くなることがわかった。

第5章では、ACF の欠点の一つである充填密度が小さい点を克服するために、不融化繊維を熱間成型して高密度化し、その後炭化・賦活することによって、バインダーをまったく使用しないで 0.8g/cm^3 もの密度を持つ高密度な活性炭素繊維（HD-ACF）の製造に成功した。この方法は、高密度に充填した不融化繊維が炭化に伴って硬化していく現象を利用するもので、密度の制御も簡単であるため、非常

に効率の良い高密度化法といえる。このようにして製造した HD-ACF の細孔構造は、高密度化されていない通常の ACF の細孔構造とほぼ同じであった。

第6章では、第5章で提案した方法によって製造した HD-ACF を電気二重層キャパシタの電極として使用し、その適用性を検討した。HD-ACF を電極として使用したキャパシタの放電量は高密度化していない通常の ACF よりも放電量が大きく、充填密度に比例して放電量が増加した。これは、繊維重量あたりの放電量を低下させることなく高密度化に成功したためで、電極の電気伝導度が高いために電極の大型化にも対応できるものと考えられ、HD-ACF がキャパシタの電極に非常に適していることがわかった。また放電速度についても、高密度化による低下はなく、放電速度を上げるためには、電解液の電気伝導度を上げることが重要であることも明らかにした。

謝 辞

四回生であった平成元年に重質炭素資源転換工学実験施設に配属され、卒論で石炭の高圧迅速水素化熱分解の研究を始めてから 10 年が経とうとしています。その間、大学院への進学や助手に任官するなど様々なことがありました。この 10 年間絶えず研究者としてあるべき姿勢を示して頂き、研究に対する御助言と御指導を賜りました三浦孝一教授に心から感謝致します。

重質炭素資源転換工学実験施設の施設長として、研究の大局的な視点も含めた適切な御助言を頂きました橋本健治教授、本論文をまとめるにあたって大変有益な御助言をして頂きました田門 肇教授に厚く御礼申し上げます。

研究について様々な視点からの的確な御助言を頂いた前 一廣助教授に深く感謝致します。研究のみならず様々なことで議論して頂いた京都工芸繊維大学 牧 泰輔助手に厚く感謝致します。また同じ炭素を研究する者として時には夜が更けるまでディスカッションして頂いた向井 紳助手に心からお礼を申し上げます。

この研究の遂行にあたって共に実験、解析をして頂いた河野武史氏、渡邊邦夫氏、岡本英敬氏、首藤 淳氏、原田靖之氏の各氏に厚くお礼申し上げます。

最後になりましたが、大学院進学を許して頂き、今日まで常に小生のことを見守って下さいました両親に心から感謝致します。

本論文に関する著者の発表論文

- 1) 三浦孝一、中川浩行、河野武史「合成高分子樹脂の熱分解による多孔質炭素のミクロ孔制御」, 炭素, No.185, 249-255(1998) [第1章]
- 2) 三浦孝一、中川浩行、渡邊邦夫「廃イオン交換樹脂からの多孔質炭素の製造」, 炭素 (印刷中) [第2章]
- 3) H. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Harada and K. Miura, "Control of Micropore Formation in the Carbonized Ion Exchange Resin by Utilizing Pillar Effect", *Carbon* (印刷中) [第3章]
- 4) K. Miura, H. Nakagawa, K. Watanabe and Y. Harada, "A New Method for Controlling the Pore Structure of Porous Carbon Using Pillar Effect", Proc. 23rd biennial Conference on Carbon Vol I, 300-301, 1997(State Colledge) [第3章]
- 5) K. Miura, H. Nakagawa and K. Hashimoto, "Examination of the Oxidative Stabilization Reaction of the Pitch-based Carbon Fiber through Continuous Measurement of Oxygen Chemisorption and Gas Formation Rate", *Carbon*, **33**, 275-282(1995) [第4章]
- 6) K. Miura, H. Nakagawa and H. Okamoto, "Production of High Density Carbon Fiber by Use of Hot Briquetting Method", *Carbon* (受理済) [第5章]
- 7) K. Miura, H. Nakagawa and H. Okamoto, "Production of High Density Carbon Fiber by Use of Hot Briquetting Method", Proc. 23rd biennial Conference on Carbon Vol II, 78-79, 1997(State Colledge) [第5章]
- 8) H. Nakagawa, A. Shudo and K. Miura, "High Capacity Electric Double Layer Capacitor with High Density Activated Carbon Fiber Electrode", *J. Electrochem. Soc.* (投稿中) [第6章]